LE JOURNAL DE PHYSIQUE

ET

LE RADIUM

COLLOQUE INTERNATIONAL DE FERROMAGNÉTISME ET D'ANTIFERROMAGNÉTISME DE GRENOBLE

AVANT-PROPOS

La période qui vient de s'écouler depuis la Réunion Internationale d'Études sur le Magnétisme, tenue à Strasbourg en mai 1939, s'est révélée particulièrement féconde, notamment en ce qui concerne le ferromagnétisme et l'antiferromagnétisme. C'est pourquoi le Centre National de la Recherche scientifique a jugé opportun de consacrer à ces questions un colloque international, avec l'aide matérielle de la Fondation Rockefeller. Nous tenons à adresser à ces deux organismes l'expression de notre gratitude. Le Colloque International de Ferromagnétisme et d'Antiferromagnétisme, au cours duquel une cinquantaine de rapports et communications ont été présentés et discutés, s'est tenu à Grenoble du 3 au 7 juillet 1950 et a permis, pour le plus grand bien de la science, à des savants de toutes nationalités, de renouer entre eux les contacts interrompus pendant la guerre. Nous remercions vivement tous les participants et en particulier les vingt savants étrangers dont certains n'ont pas craint d'effectuer de très longs déplacements pour participer à nos travaux.

Il ne saurait être question ici de résumer, même brièvement, les rapports présentés, mais il convient cependant de dire quelques mots des acquisitions importantes et nouvelles qui ont caractérisé ces dix dernières années.

En ce qui concerne l'antiferromagnétisme, de nombreuses substances ont été découvertes et étudiées, tandis que les interprétations théoriques ont été étendues et précisées. La diffraction des neutrons a brillamment confirmé l'hypothèse fondamentale des deux sous-réseaux aimantés à saturation dans des sens opposés. Des travaux importants ont été consacrés aux propriétés du sesquioxyde de fer rhomboédrique et à la mémoire magnétique des roches.

Les ferrites ont aussi retenu l'attention. Ces substances ferromagnétiques isolantes font, aujourd'hui, l'objet d'applications industrielles intéressantes, mais leur intérêt théorique n'est pas moindre : ce sont, en effet, des antiferromagnétiques imparfaits dans lesquels la compensation des moments magnétiques des deux sous-réseaux est incomplète. Il s'agit, en dernière analyse, d'un ferromagnétisme produit par des intégrales d'échange négatives; on propose de l'appeler ferrimagnétisme. Fait important, l'interprétation du moment à saturation est beaucoup plus aisée que celle des ferromagnétiques usuels comme le fer ou le nickel. Diverses recherches récentes ont montré que les actions de super-échange, ou actions indirectes d'échange, notamment par l'intermédiaire des ions O^{--}, jouaient un rôle beaucoup plus étendu qu'on ne le soupçonnait jusque-là. Ces actions généralement négatives comme dans les ferrites peuvent cependant devenir positives dans les pérovskites de manganèse

Les lois de Rayleigh, relatives aux champs faibles, ont été interprétées. Dans les cas simples, les lois qui régissent la fragmentation d'un cristal en domaines élémentaires ont été énoncées et le rôle des champs démagnétisants internes mis en valeur. De magnifiques travaux expérimentaux ont été consacrés à l'étude des domaines élémentaires par la méthode des lignes de Bitter. M. Shockley, en particulier, a présenté au Colloque un beau film sur les déplacements des parois de Bloch.

La découverte et l'étude de la résonance ferromagnétique fournissent maintenant des renseignements précieux sur la nature du porteur élémentaire de moment. La théorie des électrons collectifs a reçu des développements récents.

Beaucoup de résultats nouveaux ont été enregistrés pour les aimants permanents : aimants orientés, aimants de poudre, aimants de manganèse-bismuth. La théorie du champ coercitif a été complètement renouvelée, en ce qui concerne notamment le rôle des inclusions, celui des champs démagnétisants internes, ainsi que la question des substances dont les grains ne constituent qu'un domaine unique. On a également enregistré des progrès dans la question du traînage magnétique qu'il y a lieu maintenant de séparer en un traînage dû aux fluctuations thermiques, commun à tous les ferromagnétiques, et un traînage de diffusion, connu surtout dans le fer et dû dans ce cas à la diffusion d'atomes de carbone et d'azote à l'intérieur du réseau cristallin.

Enfin, des recherches importantes ont été consacrées à des questions fort diverses, mais toujours intéressantes : effets thermiques, effets des tensions, des chocs, de l'écrouissage, magnétostriction, etc.

Depuis les travaux de Pierre Curie et de Paul Langevin, les études de magnétisme sont toujours restées à l'honneur en France et l'on sait le rôle éminent qu'a joué entre les deux guerres le Laboratoire de Magnétisme de Strasbourg qu'avait créé et animé P. Weiss, le père de la théorie, toujours bien vivante actuellement, du ferromagnétisme et du champ moléculaire. La Réunion Internationale de Strasbourg devait couronner cette œuvre, mais bientôt après ce furent les tragiques événements de 1940, auxquels Pierre Weiss ne devait pas survivre. Depuis cette époque, jamais l'effort de recherches ne fut interrompu : bien au contraire de nouveaux laboratoires sont nés. Dans la belle moisson des acquisitions nouvelles, tant expérimentales que théoriques, les chercheurs français ont joué un rôle très important et un très grand nombre de questions nouvelles ont été abordées et élucidées pour la première fois en France.

Les réussites passées et présentes font bien augurer de l'avenir, mais comme les techniques deviennent tous les jours plus délicates et plus précises, il paraît indispensable d'améliorer dès aujourd'hui l'équipement de nos laboratoires si l'on veut éviter bientôt de cruelles désillusions.

LISTE DES PARTICIPANTS

INVITÉS ÉTRANGERS.

Amérique.

BOZORTH (R. M.), Research Physicist, Bell Telephone Laboratories, Murray-Hill, New-Jersey.

GARRETT (C. G. B.), Jefferson Physical Laboratory Harvard University Cambridge 38, Massachusetts.

GOLDMAN (J. E.), Westinghouse Electric Corporation, Research Laboratories, East Pittsburgh, P. A.

KITTEL (C.), Bell Telephone Laboratories, Murray-Hill, New-Jersey.

SMOLUCHOWSKI (R.), Carnegie Institute of Technology, Pittsburgh.

SNOEK (J. L.), Horizons inc. 2 891 E 79 St, Cleveland 4 Ohio.

VLECK (J. H. VAN), Lyman Laboratory of Physics, Harvard University, Cambridge 38, Massachusetts.

Grande-Bretagne.

BATES (L. F.), Department of Physics, University Park, Nottingham.

HOSELITZ (K.), Director of Central Research Laboratory, Permanent Magnet Association, Brown Street, Sheffield 1.

KURTI (N.), The Clarendon Laboratory, Parks Road. Oxford.

ROBERTS (F. F.), Post office engineering department, P. O. Research Station, Dollis Hill, N. W. 2.

STEWART (K. H.), Rivington, Rockefield Road, Oxted, Surrey.

STONER (E. C.), Physics Department, The University, Leeds 2.

SUCKSMITH (W.), Department of Physics, University, Sheffield 10.

Pays-Bas.

GORTER (C. J.), Kamerling Onnes Labor. der Rijksuniversiteit, Nieuwsteeg 18, Leiden.

SANTEN (J. H. VAN) et JONKER (J. H.), Philips Research Laboratories, Eindhoven.

Suède.

OWE BERG (T. G.), Avesta Jernverks Aktiebolag, Avesta.

Suisse.

GOLDSCHMIDT (R.), 115, Avenue C. F. Ramuz, Les Olivettes, Lausanne.

Allemagne.

BECKER (R.), Institut für Theoretische Physik, Universitat, Bunsenstrasse 9, Göttingen.

INVITÉS FRANÇAIS.

BARBIER (J. C.), Laboratoire de Physique du Métal, Faculté des Sciences, Grenoble (Isère).

BAUER (E.), Professeur à la Faculté des Sciences, 6, place du Panthéon, Paris (5e).

BERTAUT (F.), Laboratoire de Physique du Métal, Faculté des Sciences, Grenoble (Isère).

BIZETTE (H.), Professeur à la Faculté des Sciences, Institut de Physique, 2, rue de la Craffe, Nancy (Meurthe-et-Moselle).

CHEVALLIER (R.), Professeur à la Faculté des Sciences, Institut de Physique, 2, rue de la Craffe, Nancy (Meurthe-et-Moselle).

Epelboin (I.), Laboratoire de physique (enseignement), 1, rue Victor-Cousin, Paris (5e).

Fallot (M.) et Maroni (P.), Laboratoire de physique du Métal, Faculté des Sciences, Grenoble (Isère).

Foëx (G.), Professeur à la Faculté des Sciences, 3, rue de l'Université, Strasbourg (Bas-Rhin).

Forrer (R.), Institut de Physique, 3, rue de l'Université, Strasbourg (Bas-Rhin).

Guillaud (C.), Laboratoires de Bellevue, 1, rue Aristide-Briand, Bellevue.

Josso (E.), Laboratoire de recherche des Aciéries d'Imphy (Nièvre).

Langevin (A.), École de Physique et de Chimie, 10, rue Vauquelin, Paris (5e).

Lliboutry (L.), Institut Fourier, place du Doyen-Gosse, Grenoble.

Michel (A.), Chaudron (G.) et Bénard (J.), Institut de Chimie appliquée, 104, rue Jeanne-d'Arc, Lille.

Meyer (A.), Institut de Physique, Université, Strasbourg.

Néel (L.), Laboratoire de physique du Métal, Faculté des Sciences, Grenoble.

Pauthenet (R.) et Bochirol (L.), Laboratoire de physique du Métal, Faculté des Sciences, Grenoble (Isère).

Tagland (P.), Institut de Physique Université, Strasbourg (B.-R.).

Thellier (E.), Directeur de l'Observatoire Géophysique du Parc Saint-Maur, Saint-Maur-des-Fossés (Seine).

Trombe (F.), Institut de Chimie, 3, rue Pierre-Curie, Paris (5e).

Weil (L.), Institut Fourier, place du Doyen-Gosse, Grenoble (Isère).

LES CHAMPS MOLÉCULAIRES NÉGATIFS ÉLEVÉS ET LES DIFFÉRENTS MÉCANISMES DU PASSAGE DE L'ANTIFERROMAGNÉTISME AU PARAMAGNÉTISME DE WEISS

Par G. FOËX.
Professeur à la Faculté des Sciences de Strasbourg.

Sommaire. — I. Quelques substances, métaux, oxydes ou sels, peuvent prendre des propriétés intermédiaires entre le paramagnétisme indépendant de la température et le paramagnétisme de Weiss. Elles obéissent à la loi de Weiss, mais avec une constante de Curie beaucoup trop grande pour avoir la signification habituelle et avec un Δ très élevé. Par exemple, $C_A = 6{,}45$ pour le fer γ, 7,27 pour Fe_2O_3, 6,4 pour Fe_2O_3MgO. De plus, C_A et Δ varient beaucoup d'un échantillon à l'autre et peuvent dépendre du champ (platine).

Pour le fer γ, on retrouve les résultats de Sucksmith en superposant à un paramagnétisme de Weiss, avec $C_A = 4{,}4$ et $\Delta = 2030$, un paramagnétisme constant $a = 240.10^{-6}$.

II. Étude de deux cas typiques de passage du paramagnétisme de Weiss au paramagnétisme constant par *élévation de la température* : $FeCl_3$ (Lallemand) et V_2O_3. Interprétation de ce dernier cas à l'aide de l'énergie magnétocristalline.

III. Solutions solides de différents métaux diamagnétiques dans le palladium (Wucher). La constante de Curie et Δ sont fonction de la concentration électronique en métal dissous; contrairement à toute attente, Δ croît avec cette concentration. Structure électronique du palladium métal : mélange en équilibre de 32,5 ions d^8 et 67,5 atomes neutres d^{10}.

IV. Dans de nombreux composés du manganèse, Δ est très grand malgré la valeur élevée de la distance entre voisins magnétiques. Il s'agit probablement d'interactions de super-échange.

Les interactions négatives en magnétisme ont été découvertes en 1911 au cours d'une étude du fer γ [1], c'est-à-dire dans un cas où elles sont particulièrement importantes. Il s'est révélé depuis lors qu'elles sont au moins aussi répandues que les interactions positives; elles ont conduit tout naturellement à l'interprétation de l'antiferromagnétisme tout comme les interactions positives ou champs moléculaires de Pierre Weiss avaient fourni la clef du ferromagnétisme.

Dans les métaux et les alliages, les interactions entre porteurs de moments sont négatives lorsque les distances entre ces porteurs sont très faibles [2] ou plus exactement lorsque les distances entre couches magnétiques sont suffisamment petites. D'après Néel [3], les interactions sont négatives lorsque la distance entre les couches magnétiques de deux voisins porteurs de moment est inférieure à 1 Å.

Les interactions sont positives pour des écartements plus grands. Une courbe unique permet de représenter approximativement l'énergie d'interaction en fonction de la distance pour les différents éléments des familles du fer, du ruthénium et de l'osmium [3].

Mais à côté des cas simples qui se rattachent tout naturellement au schéma précédent : antiferromagnétisme résultant des interactions négatives et ces dernières se manifestant lorsque les voisins magnétiques sont très rapprochés, il subsiste beaucoup de propriétés inexpliquées et de problèmes à résoudre.

Dans ce bref rapport, j'étudierai plus spécialement :

1° les états intermédiaires entre le paramagnétisme de Weiss à grand Θ négatif et l'antiferromagnétisme;

2° certains cas anormaux de passage de l'un de ces états à l'autre;

3° un certain nombre de circonstances dans lesquelles apparaît un Θ négatif sans que l'on puisse mettre en cause des actions mutuelles entre voisins magnétiques ou sans que les conditions de distance entre couches magnétiques se trouvent respectées.

1. Les états intermédiaires entre paramagnétisme de Weiss et antiferromagnétisme.

— Ces états sont caractérisés par le fait que le graphique des inverses est rectiligne, même lorsque la variation de température atteint plusieurs centaines de degrés, mais avec une pente *très faible* conduisant à une constante de Curie C trop grande pour avoir la signification habituelle. Le moment atomique déduit de cette constante de Curie est beaucoup plus grand que le plus grand des moments prévus par la théorie.

La droite expérimentale est intermédiaire entre la parallèle à l'axe des températures qui représenterait le paramagnétisme constant résultant souvent de l'antiferromagnétisme et la droite de Weiss de pente $\frac{1}{C}$ avec la valeur normale de C.

Θ est négatif et très élevé. Nous utiliserons dans la suite la notation courante $\Delta = -\Theta$.

De nombreuses substances se trouvent dans des états intermédiaires de ce genre.

Fer γ. — Le domaine d'existence du fer γ est limité aux basses températures par la transformation $\beta - \gamma$ qui est terminée à 1220° K et aux températures élevées par la transformation $\gamma - \delta$ dont le début se place vers 1650° K.

Les mesures relatives au fer γ se classent en deux catégories : 1° celles qui donnent une droite unique pour tout l'intervalle de températures exploré; 2° celles qui donnent un graphique des inverses courbé ou composé de deux portions de droites.

Comme exemple de résultats de la première catégorie nous envisagerons ceux de Sucksmith et Pearce [5] relatifs à un fer très pur de Hilger. Les dix points observés se placent bien en ligne droite; la constante de Curie atomique est, d'après les auteurs, 6,45. On en déduit $\Delta = 2800°$ K environ.

Rappelons que la constante de Curie du fer trivalent a pour valeur 4,38, que celle du fer bivalent, d'après l'ancienne théorie de Hund (multiplets larges) pourrait atteindre 5,54 mais que sa valeur expérimentale, observée sur des sels, est voisine de 3,5; celle du fer à l'état d'atomes neutres serait beaucoup plus petite.

Les mesures de Fallot [6] sur le fer γ appartiennent à la deuxième catégorie. D'après l'auteur, le graphique des inverses possède une courbure continue avec sa convexité tournée vers l'axe des températures. Cependant, l'auteur admet que « de 1200° K à 1420° K, domaine de température que les expériences anciennes avaient déjà exploré, la loi de Weiss paraît s'appliquer aussi bien avec $C = 6,726$ et $\Delta = -3180°$ K ».

D'autre part, l'étude attentive des résultats de Fallot relatifs aux températures comprises entre 1420 et 1640° K montre que pour chacune des séries d'expériences prise séparément les points se placent sur une droite aux erreurs d'expérience près (*fig.* 1).

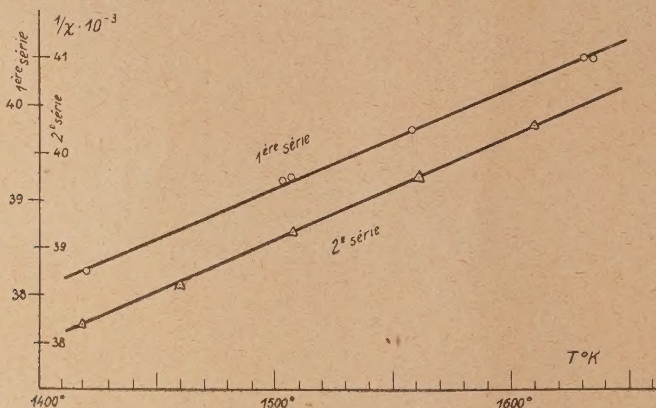


Fig. 1.

Si l'on voulait quand même tracer une courbe passant par les points figuratifs de la première série, cette courbe tournerait sa convexité vers le haut, c'est-à-dire en sens inverse de la courbure générale. Les constantes et points de Curie déduits des deux séries d'expériences sont :

1re série : $C = 5,37$, $\Delta = 2\,270$

2e série : $C = 5,03$, $\Delta = 2\,020$.

Nous conserverons, pour le deuxième domaine de températures, les valeurs moyennes : $C = 5,20$, $\Delta = 2\,150$.

Tableau I.

t°C	1 008.	1 065.	1 113.	1 153.	1 189.	1 221.	1 313.
$\chi \cdot 10^6$	29,6	29,5	29,5	29,0	28,9	29,0	28,9

Enfin, il y a lieu de citer, à part, les expériences de Honda et Takagi dans lesquelles le coefficient d'aimantation reste pratiquement constant dans de grands intervalles de température avec, de temps à autre, passage brusque à une valeur plus faible (Tableau I).

Les mêmes caractères se retrouvent dans certains au moins des aciers étudiés par les mêmes auteurs. Les résultats obtenus par différents auteurs dans l'étude du fer γ sont rassemblés dans le Tableau II.

Tableau II.

Auteurs et date.	Limites de température °K.	C_A.	Δ °K.
Renker [4] 1913	1220-1400	15	8200
Peschard [8] 1926	1220-1435	9,4	5500
Sucksmith et Pearce [5] 1938	1220-1650	6,44	2800
Terry [9] 1917	1200-1425	7,75	3950
	1425-1650	5,27	2230
Fallot 1944	1200-1420	6,73	3180
	1420-1640	5,20	2150

Les alliages du fer avec de faibles proportions de nickel ou de cobalt suivent la loi de Weiss dans la région γ; leur constante de Curie diminue très rapidement à partir de celle du fer pur.

Le Tableau II met en évidence les caractères suivants : 1° la constante de Curie varie beaucoup d'un échantillon à l'autre; il ne semble pas que ces variations soient dues entièrement à des erreurs d'expérience; 2° On observe tantôt une droite unique dans tout le domaine d'existence de la phase γ, tantôt deux portions de droites. Dans ce dernier cas, si l'on va des températures élevées vers les basses températures, on passe d'une droite de pente relativement forte à une autre qui est plus horizontale, comme si la substance tendait à prendre un paramagnétisme indépendant de la température lorsque la température baisse.

Le platine. — Aux températures inférieures à 0° C, le platine se comporte comme le fer γ [10]. La constante de Curie et Δ peuvent prendre de très grandes valeurs comme si le métal se trouvait dans un état intermédiaire entre le paramagnétisme de Weiss et le paramagnétisme constant. La constante de Curie peut varier beaucoup d'un échantillon à l'autre. Enfin les droites de Weiss tendent à devenir horizontales lorsque la température baisse. Le paramagnétisme constant paraît s'installer progressivement. Entre 500° C et la température ordinaire, le platine possède une constante de Curie atomique voisine de 0,325 identique à celle du palladium dans la même région de température et à celle du nickel entre 500° C et 900° C environ [11]. Dans ce domaine, pour le platine, $\Delta = 1100°$ K. Le même état peut subsister jusque vers — 150° C. Les principaux états rencontrés aux basses températures sont les suivants :

C_a..........	0,507	0,671	0,722	0,859
Δ °K........	2 000	2 640	2 820	3 420

Le passage à des états caractérisés par une variation de plus en plus lente du coefficient d'aimantation est favorisé par une très grande pureté du métal [12]. Les substances étrangères, même en quantité minime, ont pour effet de prolonger, vers les basses températures, le domaine d'existence des variétés normales à faibles constantes de Curie.

Le champ magnétique dans lequel on fait les mesures paraît avoir une influence sur la constante de Curie. Les constantes de Curie observées sur un même échantillon de platine, entre — 100 et — 180° C, sont indiquées ci-dessous [10] :

Champ (en gauss).	C_a.
6 900..................	0,859
9 300..................	0,671
14 000..................	0,507

Les mêmes constantes de Curie avaient été rencontrées sans variations du champ pour d'autres échantillons; chacune d'elles caractérise un état défini du platine.

Le passage par étapes au paramagnétisme constant a lieu plus facilement dans les champs faibles que dans les champs intenses.

Autres substances. — Les données relatives à un certain nombre de composés du fer à constantes de Curie anormalement grandes ont été rassemblées dans le Tableau III.

TABLEAU III.

Substance.	Auteur.	Limites de température °C.	C_M.	Δ °K.
FeO..........	Bizette [13]	213-293	6,24	570
Fe_2O_3........	A. Serres [14]	700-1050	7,27	–
Fe_2O_3MgO...	G. Foëx et A. Serres [15]	1000-1345	6,4	–

Diverses solutions solides de FeO dans MgO ont été étudiées par Bizette [13]; la constante de Curie de FeO dans ces solutions possède ou bien la valeur 3,56 qui correspond à l'ion ferreux normal (c'est le cas dans la solution de composition 2FeO, 11MgO) ou bien une valeur au moins égale à 6,24, c'est-à-dire à celle de FeO libre (*fig.* 2). Pour la

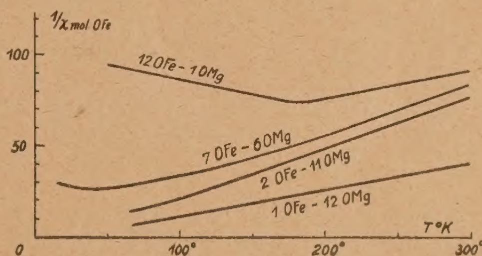


Fig. 2.

solution 7FeO, 6MgO le graphique des inverses comprend deux régions sensiblement rectilignes de pentes différentes. A température décroissante, la constante de Curie passe de 3,56 à 6,24 (valeurs approximatives relevées sur la figure 31 du Mémoire).

Il y a lieu de mentionner encore parmi les substances qui obéissent à la loi de Weiss avec une constante de Curie et un Δ anormalement élevés, certains sels paramagnétiques en solutions aqueuses étendues. Fahlenbrach [16] a étudié, par la méthode d'ascension, des solutions de chlorure de cobalt de dilution croissante. Dans l'une de ses séries de mesures lorsque la concentration décroît de 7,38 à 0,118 g de sel dans 100 cm³ de solution le moment ionique du cobalt en magnétons de Weiss passe de 22,5 à 34,2 en même temps que Θ diminue de + 67 à — 149° K. Dans une autre série, le moment et Θ atteignent les valeurs 36,7 et — 353° K (*fig.* 3).

Ces résultats n'ont pas été confirmés par des mesures magnétiques directes, mais H. Ollivier [18]

a obtenu des résultats analogues à ceux de Fahlenbrach en étudiant la polarisation rotatoire magnétique du chlorure ferreux et aussi du chlorure céreux en solutions aqueuses.

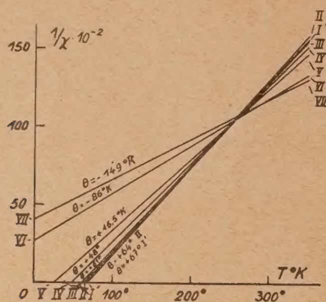


Fig. 3.

Les rotations obéissent à la loi de Weiss; à chaque concentration correspond une droite et, par suite, une valeur de Θ. Les droites relatives aux diverses concentrations forment un éventail comme pour les solutions de Fahlenbrach mais, contrairement à ce qui a lieu pour le chlorure de cobalt, Θ augmente quand la concentration diminue. Ainsi pour $FeCl_2$, les valeurs suivantes ont été obtenues (τ indique la masse de sel anhydre contenue dans 1 g de solution) :

τ..........	0,339	0,1837	0,0917
Θ..........	—17°	+171°	+214°

Le cas des solutions est évidemment très différent de celui des solides où le Θ négatif élevé peut être attribué à des actions mutuelles entre porteurs de moments, ce qui n'est pas le cas pour les solutions étendues. Cependant, il existe un lien étroit entre les propriétés du platine aux basses températures et celles des solutions : dans les deux cas, on observe plusieurs droites de Weiss et ces droites dessinent un éventail. On peut exprimer cette propriété de façon plus précise en disant qu'il existe une relation linéaire entre les différentes valeurs de *C* et les valeurs correspondantes de Θ [10, 17, 20]. Cette relation possède la même forme pour le platine et pour les solutions. Il faut en conclure que, dans bien des cas, le point de Curie Θ n'est dû qu'en partie aux actions mutuelles : dans le platine, aussi bien que dans les solutions, Θ peut varier considérablement sans que les conditions de voisinage ou de distance soient modifiées de façon sensible.

2. **Passage du paramagnétisme de Weiss au paramagnétisme constant par élévation de température.** — Dans la plupart des cas, le passage de l'antiferromagnétisme et, en particulier du paramagnétisme constant au paramagnétisme ordinaire, se produit par élévation de la température. A température croissante, le coefficient d'aimantation passe par un maximum, décroît et finit par varier suivant une loi de Weiss.

Mais il existe au moins deux cas exceptionnels où le paramagnétisme constant s'établit à température croissante à partir d'un état à paramagnétisme normal.

Le premier de ces cas est rappelé ici surtout pour aider à mieux comprendre l'autre : c'est celui du chlorure ferrique étudié par Lallemand [19]. Jusque vers 500° K la substance est cristallisée et obéit à la loi de Curie. Ensuite, la sublimation se produit et le coefficient d'aimantation diminue très rapidement. La vapeur est formée de molécules Fe_2Cl_6. Dès que la vaporisation est totale (environ 600° K) le paramagnétisme prend une valeur constante et la conserve jusqu'à la dissociation de la molécule Fe_2Cl_6 en $FeCl_3$. Lorsque la dissociation est achevée, vers 700° K, la substance suit à nouveau la loi de Curie avec une constante de Curie inférieure à celle du cristal.

L'explication des faits observés est ici particulièrement simple : dans la molécule Fe_2Cl_6 les spins des deux ions ferriques se couplent de manière antiparallèle; le paramagnétisme constant en résulte; la dissociation le fait disparaître.

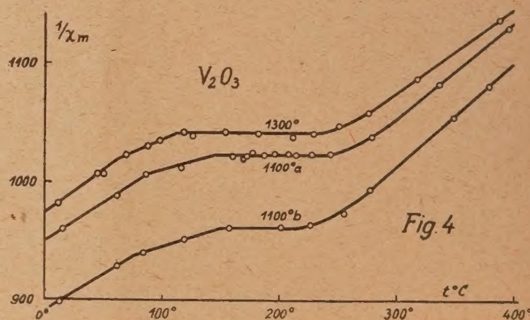


Fig. 4.

Le second exemple est celui du sesquioxyde de vanadium V_2O_3 [21]. Ce composé possède des propriétés compliquées. Aux basses températures le coefficient d'aimantation est faible et augmente très lentement quand la température s'élève. Vers —105°C se produit une transformation au cours de laquelle la résistivité, le paramagnétisme, etc. varient brusquement. Le coefficient d'aimantation en particulier subit une forte augmentation. Après avoir passé par un maximum, il se met à diminuer et il obéit à la loi de Weiss au-dessus de —83° environ jusque vers +60° C. Le moment observé dans cette région 15,5 magnétons est normal pour l'ion V^{+++}. Entre 60 et 110° C existe une région de transition avec une droite de Weiss à faible pente. Entre 110 et 250° C le coefficient d'aimantation conserve la valeur $\chi = 9{,}61 \cdot 10^{-6}$ au millième près. Au-dessus

de 250° C il décroît de nouveau suivant une loi de Weiss avec $\Theta = -940°$ et un moment de 16,6 magnétons. Contrairement à ce qui se produit d'habitude il n'existe aucun maximum du coefficient d'aimantation après le palier; la décroissance se produit tout de suite (*fig.* 4).

On peut chercher à interpréter ces propriétés en invoquant d'une part des interactions négatives assez intenses pour produire un antiferromagnétisme, d'autre part des énergies magnétocristallines capables d'orienter les axes magnétiques par rapport au réseau cristallin [22]. C'est par la superposition de ces deux genres d'actions que W. Stout et M. Griffel ont interprété l'anisotropie magnétique observée sur le cristal de fluorure de manganèse aux températures où il est antiferromagnétique [23]. L'antiparallélisme est attribué aux actions d'échange entre ions Mn^{++}. La forte anisotropie observée aux températures inférieures à 70° K, températures auxquelles l'antiparallélisme existe, est placée sous la dépendance des actions cristallines qui orienteraient les systèmes de spins couplés suivant l'axe c du cristal.

L'énergie magnétocristalline doit être considérée comme une fonction de la température. Guillaud [24] a montré en effet que pour les cristaux ferromagnétiques de MnBi et Mn_2Sb l'énergie magnétocristalline W, négative aux basses températures, croît avec T, s'annule à une température caractéristique de la substance et devient ensuite positive; elle paraît tendre vers une valeur limite lorsque la température croît. Pour MnBi, qui est hexagonal, l'axe sénaire est un axe de difficile aimantation aux températures inférieures à 84° K. A cette température où W s'annule, le cristal est magnétiquement isotrope. Au-dessus de 84° K l'axe sénaire est de facile aimantation. Pour Mn_2Sb, quadratique, l'inversion des axes a lieu à 237° K. Au-dessus de cette température, l'axe quaternaire est de facile aimantation.

Le cristal V_2O_3 est du type corindon; d'après Ewald et Hermann [25] sa structure rhomboédrique peut être considérée comme résultant de la déformation d'un réseau cubique type NaCl dont les deux atomes Na et Cl auraient été remplacés par deux molécules énantiomorphes de V_2O_3. Dans la molécule, la distance des deux atomes V est voisine de 2,9 Å; la droite qui les joint est parallèle à l'axe ternaire du cristal. D'autre part, chaque V possède trois voisins de même nature que lui, équidistants, et situés au voisinage d'un plan perpendiculaire à l'axe passant par l'atome considéré. La distance de ces voisins est à peine supérieure à 2,9 Å.

On peut penser que, au-dessous de la grande transformation de — 105° C, le paramagnétisme à peu près constant de la substance est dû à un antiferromagnétisme avec couplage des spins dans un plan perpendiculaire à l'axe ternaire. Ce dernier serait alors de difficile orientation.

Au-dessus de — 105° C, l'antiferromagnétisme ayant disparu, les ions V^{+++} pourraient osciller chacun pour son compte, mais, par suite des actions magnétocristallines encore intenses ils s'écarteraient peu d'un plan perpendiculaire à l'axe.

A des températures plus élevées, les ions auraient tendance à s'orienter suivant l'axe ternaire devenu de facile aimantation; les deux ions d'une même molécule pourraient alors se coupler en donnant naissance à un nouvel antiferromagnétisme.

Il est intéressant de remarquer que pour V_2O_3 comme pour le fer γ ou le platine, le passage du paramagnétisme de Weiss au paramagnétisme constant a lieu par étapes. Vers 60° C, la pente de la droite de Weiss devient brusquement beaucoup plus faible; le moment apparent passe de 15,5 magnétons à plus de 30, Θ prenant une valeur négative très élevée. Ensuite, à 110° C, le paramagnétisme devient indépendant de la température. Comme pour le platine et le fer γ, la constante de Curie, Θ et les températures de passage varient notablement d'un échantillon à l'autre.

Il résulte de cette remarque que les états intermédiaires peuvent exister dans les passages au paramagnétisme constant aussi bien par températures croissantes que dans le cas habituel.

3. **Cas où les grandes valeurs négatives de Θ ne peuvent pas être attribuées aux interactions entre porteurs de moments.** — Les propriétés des solutions aqueuses de chlorure de cobalt ont été décrites plus haut. D'après Fahlenbrach [16] dans une solution très diluée, contenant 0,132 g de sel dans 100 cm³, Δ peut atteindre 353° K. De plus, Δ augmente constamment quand la concentration diminue. On ne peut pas attribuer à des actions mutuelles entre ions magnétiques ces Δ qui augmentent à mesure que les ions sont plus écartés et plus complètement entourés par des molécules neutres. Comme on l'a vu plus haut, Θ varie à peu près linéairement avec la constante de Curie (*fig.* 3). Les variations de Θ sont donc liées à celles de C. On peut admettre qu'elles résultent du même mécanisme que l'accroissement de C. Ce dernier peut, dans certains cas, être attribué, au moins en partie, au déblocage des orbites.

Alliages du palladium. — Les phénomènes observés par Wucher [26] dans les alliages du palladium avec des métaux diamagnétiques sont bien différents. Le métal neutre allié au palladium en faibles proportions forme avec celui-ci une solution solide. Les propriétés magnétiques de ces alliages dépendent de la concentration électronique du métal étranger, c'est-à-dire du produit de sa concentration atomique dans l'alliage par sa valence. Un atome d'aluminium

trivalent produit les mêmes effets que trois atomes d'argent.

La constante de Curie reste pratiquement indépendante de la concentration dans les alliages du palladium avec des métaux qui cristallisent dans un système autre que celui du cube à faces centrées auquel appartient le palladium. C'est le cas notamment pour les solutions solides Pd-Sn et Pd-Sb.

Lorsque le métal allié au palladium cristallise dans le même réseau que ce dernier, la constante de Curie atomique du palladium diminue lentement lorsque la concentration en métal croît. Elle passe de 0,327 pour le palladium pur à 0,296 pour une concentration électronique de 20 pour 100. Sa variation n'est pas linéaire.

Dans les mêmes limites de concentration Θ varie linéairement de -227 à -550^0 environ (*fig.* 5) quel que soit le métal ajouté.

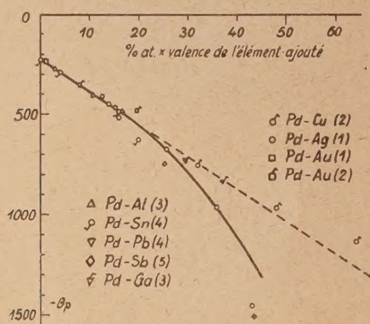


Fig. 5.

On ne peut plus, dans ces alliages, notamment dans ceux où C reste invariable, rattacher les fortes variations de Θ, qui se produisent dans tous les cas suivant la même loi, aux modifications de la constante de Curie. On se trouve ici en présence d'un mécanisme totalement différent du précédent.

D'après Wucher, on peut présenter les faits de la manière suivante : le palladium pur serait constitué par un mélange en équilibre d'atomes neutres à l'état d^{10} et d'ions baignant dans une atmosphère d'électrons $5\,s$.

L'étude du système palladium-hydrogène montre que 65 atomes d'hydrogène absorbés suffisent pour annuler le paramagnétisme de 100 atomes de palladium. Si l'on pose que chaque atome d'hydrogène, apportant un électron, bouche un trou de la couche $4\,d$, on est conduit à admettre l'existence ou bien de 65 ions à l'état d^9 ou de 32,5 à l'état d^8 ou encore de 21,7 à l'état d^7. La valeur expérimentale de la constante de Curie du palladium 0,327 permet de choisir entre ces diverses alternatives. Les constantes de Curie calculées pour 65 ions à l'état d^9 ou 32,5 à l'état d^8 ou 21,7 à l'état d^7 sont respectivement 0,244, 0,325 et 0,407. Le palladium pur se comporte donc comme un mélange de 32,5 ions à l'état d^8 et 67,5 atomes à l'état d^{10}.

Les alliages palladium-argent absorbent l'hydrogène comme le métal pur. L'étude des alliages chargés en hydrogène montre, en utilisant l'hypothèse adoptée ci-dessus, que le nombre des trous dans la couche $4\,d$ du palladium diminue linéairement en fonction de la concentration en argent pour s'annuler à 72,5 pour 100 atomes d'argent. Connaissant ainsi le nombre de porteurs à l'état d^8 dans les divers alliages avec l'argent on peut calculer la constante de Curie rapportée à la masse totale du palladium contenu dans chaque alliage. On trouve des valeurs qui sont en excellent accord avec les constantes de Curie observées.

Les alliages du palladium avec l'or, l'aluminium et le plomb, qui cristallisent comme le palladium, dans le système du cube à faces centrées, conduisent aux mêmes résultats à condition d'introduire dans les calculs la concentration électronique au lieu de la concentration atomique.

Les considérations précédentes fournissent le nombre n' des porteurs de moment dans chaque alliage; on peut en déduire la nature de l'entourage de ces porteurs et suivre sa répercussion sur le point de Curie. Les alliages palladium-argent contiennent, en plus des ions d^8 porteurs de moment, des atomes neutres de palladium et d'argent à l'état d^{10}. Le nombre n de ces atomes neutres pour un ion palladium à l'état d^8 est $n = \frac{1 - n'}{n'}$.

Les valeurs expérimentales de Δ pour les alliages palladium-argent obéissent à la relation

$$\Delta = (n - 1) . 240$$

qui se vérifie jusqu'à des concentrations atomiques en argent supérieures à 40 pour 100.

Les valeurs de Δ relatives aux alliages du palladium avec l'or, l'aluminium et le plomb obéissent à la même loi à condition de calculer n' à partir de la concentration électronique du métal dissous dans le palladium. Dans les alliages avec l'aluminium par exemple, il suffit d'une concentration atomique trois fois moindre qu'avec l'argent pour obtenir la même valeur de n' et, par suite, de n. Dans les deux cas, l'ion palladium est entouré du même nombre d'atomes neutres, mais avec une contribution différente des atomes du métal dissous.

La loi linéaire de croissance de Δ avec le nombre des voisins neutres de l'ion d^8 se trouvant bien établie expérimentalement pour les alliages cubiques à faces centrées, il est tentant de l'interpréter par des actions d'échange négatives entre ions d^8 et atomes neutres. Un échange d'électrons entre atomes neutres de palladium et ions d^8 n'a rien d'improbable; il suffit alors d'admettre qu'il en est de même entre les atomes de métal ajouté et les ions d^8.

En plus, les ions d^8, entre eux, pourraient exercer

des interactions positives. La loi précédente donne $\Theta = + 240^\circ$ K pour $n = 0$.

4. **Distances d'antiferromagnétisme anormalement élevées.** — Il ressort des différents travaux de Forrer [2] et de Néel [3] que l'énergie d'interaction entre deux voisins magnétiques varie régulièrement en fonction de la distance de leurs couches électroniques externes responsables du magnétisme.

Lorsque les distances en question sont inférieures à 1 Å, les interactions sont négatives et conduisent à l'antiferromagnétisme.

Le ferromagnétisme de Weiss, dû à des interactions positives, correspond à des distances comprises entre 1 et 1,6 Å.

A des distances plus grandes, dans les cas habituels, on rencontre le paramagnétisme à champ moléculaire positif ou négatif, puis le paramagnétisme de Curie ($\Theta = 0$).

Mais il existe un certain nombre de substances, surtout des composés binaires du manganèse, qui font exception à cette règle. L'ensemble de leurs propriétés montre qu'ils sont indiscutablement antiferromagnétiques et, cependant, la distance entre les couches magnétiques de deux voisins y est très largement supérieure à la distance habituelle d'antiferromagnétisme ou même à celle qui correspond au ferromagnétisme (1 à 1,6 Å).

Le tableau suivant permet de rapprocher les propriétés magnétiques observées sur quatre composés antiferromagnétiques du manganèse par Squire [27], Bizette et Tsaï [28] et M[lle] Serres [29] des distances d entre couches magnétogènes.

TABLEAU IV.

Composé.	Type du réseau.	d (Å).	Point λ (°K).	Moment ionique.	Δ (°).
MnO.......	NaCl	1,42	116	29,3	600
MnS........	»	1,98	140	26,2	454
MnSe.......	»	2,15	247	28,1	361
MnTe......	NiAs	1,65	305	30,1	690

Pour tous ces composés, sauf peut-être pour MnS, le moment est compris entre les valeurs extrêmes qui ont été observées pour le manganèse bivalent. La distance d se trouve dans tous les cas supérieure à 1 Å et, de plus, pour les trois premiers corps, qui cristallisent dans le même système, le point λ s'élève à mesure que la distance d augmente.

Ce dernier fait serait bien difficile à interpréter si l'on attribuait l'antiferromagnétisme à des interactions directes entre porteurs de moment.

L. Néel a rencontré des difficultés identiques aux précédentes dans sa théorie de l'aimantation des ferrites [30]. Il les a signalées dans un Mémoire contemporain de l'exposé [31] dans lequel je mettais en évidence les anomalies de distance décrites ci-dessus. En même temps, il a indiqué dans les termes suivants la voie dans laquelle il convient de s'engager pour résoudre le problème des interactions intenses s'exerçant à de grandes distances :

« Devant ces contradictions, il paraît nécessaire d'adopter un point de vue plus révolutionnaire en admettant qu'il existe des interactions entre les cations magnétiques, par l'intermédiaire des anions d'oxygène, de soufre ou de fluor. Depuis longtemps déjà, H. A. Kramers [32] a montré l'existence théorique de telles interactions, dites de super-échange et H. Bizette a mis en avant des arguments d'ordre chimique qui justifient cette hypothèse. »

Aux anions énumérés par Néel, il faut ajouter, d'après le Tableau IV, ceux de sélénium et de tellure. L'anion interposé paraît jouer un rôle d'autant plus efficace que sa masse atomique est plus grande. Il est probable que d'autres anions encore s'avèreront capables de transmettre les interactions invoquées par Néel.

Conclusions générales. — L'hypothèse du champ moléculaire de Pierre Weiss qui se trouve toujours à la base des théories du ferromagnétisme, s'est tout naturellement adaptée à l'interprétation de l'antiferromagnétisme.

Mais il subsiste encore de très sérieuses difficultés : dans bien des cas, les faits observés ne trouvent pas leur place dans le cadre général de la théorie basée sur les actions entre voisins porteurs de moments.

Quelques-unes de ces difficultés ont été mises en relief dans le présent rapport. Le problème soulevé par l'existence des états à constante de Curie et point de Curie anormalement élevés ne pourra guère être résolu qu'en introduisant un mécanisme complémentaire. Celui-ci devra permettre de conserver la loi de Weiss, conformément aux résultats de l'expérience, tout en rendant compte d'une croissance possible jusqu'à l'infini de la constante de Curie. La nature même du phénomène suggère la formation progressive de couples antiparallèles à température décroissante jusqu'à la réalisation du paramagnétisme entièrement indépendant de la température.

Le problème des fortes interactions négatives à des distances anormalement élevées paraît en voie de solution par l'introduction du super-échange, suivant les indications de Néel. Le cas des alliages du palladium montre qu'il y a lieu de généraliser encore davantage et de faire jouer un rôle, dans certains cas au moins, aux voisins neutres des atomes porteurs de moments.

Remarque de M. L. Néel. — Il semble que les valeurs anormalement grandes des constantes de Curie, signalées par M. Foëx, puissent s'interpréter, tout au moins en partie, par l'influence de la correction de dilatation.

Réponse de M. G. Foëx. — Les constantes de Curie observées par Mlle Serres sur le ferrite de magnésium se classent en deux groupes suivant le traitement thermique subi par les échantillons. Pour les échantillons recuits à haute température, la constante de Curie présente une valeur élevée, voisine de 6,4. Pour les échantillons recuits à température moins élevée, sa valeur (4,8) est à peine plus élevée que la valeur théorique 4,4.

Lorsque le recuit a été fait à température élevée, le paramètre du réseau est plus faible que si le recuit a été moins poussé. Il est naturel que cette diminution du paramètre favorise le paramagnétisme constant *a* qui conduit à une constante de Curie élevée.

Remarque de M. P. W. Gorter. — Une autre explication est possible dans le cas du ferrite de magnésium. Mes expériences, confirmées par celles de M. Pauthenet, montrent que l'aimantation à saturation augmente avec la température de trempe, ce qui indique selon la théorie de M. Néel, une migration d'ions Mg vers les sites tétraédriques. La grandeur anormale de la constante de Curie pourrait alors s'expliquer par de telles migrations au cours des mesures.

Réponse de M. G. Foëx. — Les ferrites utilisés n'ont pas été trempés.

Remarque de M. J. H. Van Vleck. — Le résultat de M. Foëx conduit à la conclusion que les interactions entre atomes magnétiques et atomes non-magnétiques jouent un rôle important. Cependant, il est impossible qu'un couplage avec des couches électroniques complètes ait un effet d'orientation sur les spins. D'autre part, les atomes non magnétiques ont un rôle essentiel en tant qu'intermédiaires dans le couplage par super-échange entre atomes paramagnétiques. C'est sur cette base, je crois, qu'on peut rendre compte des intéressants résultats trouvés par M. Foëx.

Remarque de M. E. C. Stoner. — Il convient semble-t-il de distinguer, en premier lieu, entre les métaux et les composés non métalliques dont les constitutions électroniques sont tout à fait différentes.

Pour les métaux, en appliquant la statistique de Fermi-Dirac aux électrons dans les bandes, on obtient un paramagnétisme qui décroît avec la température; la variation de $\frac{1}{\chi}$ avec T peut être à peu près linéaire, mais il ne s'ensuit pas que, du fait que θ soit grand et négatif, le champ moléculaire soit négatif. En effet, pour Pd, Pt et peut-être aussi pour Feγ, le champ moléculaire est positif, pas assez grand toutefois pour produire le ferromagnétisme.

Dans les discussions qui vont suivre sur le ferro- et l'antiferromagnétisme, il serait important de distinguer entre les cas où le champ moléculaire est seulement apparemment négatif (à cause de la méthode ordinaire de calcul) et les cas où il est vraiment négatif et où il correspond à des intégrales d'échange négatives.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] Weiss P. et Foëx G. — *J. Phys. Rad.*, 1911, **1**, 274 et 744.
[2] Forrer R. — *J. Phys. Rad.*, 1933, **4**, 109.
[3] Néel L. — *Ann. Physique*, 1936, **5**, 232.
[4] Renker H. — *Thèse École Polytechnique*, Zurich, 1913.
[5] Sucksmith W. et Pearce R. — *Proc. Roy. Soc. London*, 1938, **167**, 189.
[6] Fallot M. — *J. Phys. Rad.*, 1944, **5**, 153.
[7] Honda K. et Takagi H. — *Sc. Rep. Tôhoku Imp. Univ.*, 1912, **1**, 229.
[8] Peschard M. — *Thèse*, Strasbourg et *Revue de Métallurgie*, 1926.
[9] Terry E. M. — *Phys. Rev.*, 1917, **9**, 394.
[10] Collet P. et Foëx G. — *J. Phys. Rad.*, 1931, **2**, 290.
[11] Kopp W. — *Thèse École Polytechnique*, Zurich, 1919.
[12] Théron R. — *C. R. Acad. Sc.*, 1939, **208**, 1634.
[13] Bizette H. — *Ann. Physique*, 1946, **1**, 233.
[14] Serres A, inédit.
[15] Foëx G. et Serres A. — *C. R. Acad. Sc.*, 1950, **230**, 729.
[16] Fahlenbrach H. — *Ann. Physik*, 1932, **13**, 265 et 1932, **14**, 521.
[17] Foëx G. — *J. Phys. Rad.*, 1932, **3**, 337.
[18] Ollivier H. — *Le Magnétisme. Réunions de Strasbourg*, 1939, **1**, 141.
[19] Lallemand A. — *Thèse*, Strasbourg, 1934 et *Ann. Phys.*, 1935, **3**, 97.
[20] Foëx G. — *Le Magnétisme. Réunions de Strasbourg*, 1939, **3**, 187.
[21] Foëx G. et Wucher J. — *C. R. Acad. Sc.*, 1949, **229**, 882.
[22] Weiss P. — *C. R. Acad. Sc.*, 1913, **156**, 1674. — Foëx G. — *C. R. Acad. Sc.*, 1913, **157**, 1145.
[23] Stout J. W. et Griffel M. — *Phys. Rev.*, 1949, **76**, 144.
[24] Guillaud Ch. — *Thèse*, Strasbourg, 1943, p. 28 et 60.
[25] Ewald P. et Hermann C. — *Strukturbericht*, 1931, p. 241.
[26] Wucher J. — *C. R. Acad. Sc.*, 1950, **230**, 730; *Thèse*, Strasbourg, 1950.
[27] Squire Ch. F. — *Phys. Rev.*, 1939, **56**, 922 et 960.
[28] Bizette H. et Tsaï B. — *C. R. Acad. Sc.*, 1938, **207**, 449 et 1941, **212**, 75.
[29] Serres A. — *J. Phys. Rad.*, 1947, **8**, 146.
[30] Néel L. — *Ann. Physique*, 1948, **3**, 190.
[31] Foëx G. — *Bull. Soc. franç. Phys.*, 1948, 15 s.
[32] Kramers H. A. — *Physica*, 1934, **1**, 182; *Réunions d'Études sur le Magnétisme*, Strasbourg, 1939, **3**, 45.

ÉTAT EXPÉRIMENTAL DE LA QUESTION DE L'ANTIFERROMAGNÉTISME

Par H. BIZETTE.

Sommaire. — Dans son rapport, l'auteur montre, d'une part que les résultats expérimentaux s'interprètent bien en supposant que les interactions négatives entre les ions magnétogènes sont du type indirect de Kramers, qu'elles se font par l'intermédiaire des anions et, d'autre part, que l'étude de l'anisotropie magnétique au-dessous de T_λ permet, dans quelques cas simples, de déterminer la ou les directions d'antiferromagnétisme spontané.

1. Généralités. — On dit qu'une substance paramagnétique devient antiferromagnétique au-dessous de T_λ quand sa susceptibilité passe par un maximum et quand sa chaleur spécifique présente une anomalie à la température T_λ, l'analogue de la température du point de Curie des substances ferromagnétiques. Néel [1, 2], Hulthén [3], Bitter [4], Van Vleck [5], Kramers [6] ont analysé mathématiquement le phénomène. Ces auteurs supposent, qu'au-dessous de T_λ, de nouvelles liaisons se produisent entre les ions magnétogènes, soit directement (Néel [1], Bitter, Van Vleck), soit indirectement par l'intermédiaire des anions qui les coordonnent (Kramers), soit simultanément des deux façons (Néel [2]). Nous adoptons, dans ce rapport, le point de vue de Kramers en le généralisant.

Nous supposons qu'il se produit au-dessous de T_λ suivant certains axes de cristal, que nous désignons par la lettre Δ, et que nous appelons directions privilégiées (Néel) ou directions d'antiferromagnétisme spontané (Van Vleck), de nouvelles liaisons chimiques; les électrons des éléments magnétogènes entrant en jeu dans les nouvelles liaisons pouvant être un nombre égal (cas des composés manganeux) ou différent de ceux qui sont responsables du paramagnétisme de l'ion libre au-dessus de T_λ.

L'antiferromagnétisme correspond ainsi aux règles ordinaires de la valence, tandis que le ferromagnétisme constitue une sorte d'exception.

Le nombre d'ions libres diminue quand la température devient inférieure à T_λ; au zéro absolu, il n'existe plus d'ions magnétogènes libres à l'intérieur du cristal; les électrons sont tous appariés. La Mécanique quantique nous apprend qu'un système est d'autant plus stable qu'il lui correspond un plus grand nombre de structures limites, autrement dit que la délocalisation des électrons est plus prononcée. En conséquence, l'énergie thermique exigée pour la destruction des nouvelles liaisons diminuera avec l'apparition d'ions magnétogènes libres, d'autant plus que ceux-ci seront en plus grand nombre, de telle sorte que le nombre d'ions libres croîtra autocatalytiquement quand la température s'élèvera et qu'il atteindra sa valeur maximum à la température T_λ, température pour laquelle les nouvelles liaisons seront entièrement dissociées. Au phénomène se trouve associée non pas une chaleur latente, mais une anomalie de la chaleur spécifique, le passage de l'état antiferromagnétique à l'état paramagnétique constituant une transformation du second genre, du type ordre-désordre.

On pourrait alors s'étonner que la susceptibilité moyenne initiale de la substance dans les champs faibles ne s'annule pas au zéro absolu. Cela tient, comme l'a montré Van Vleck [5, 7] à ce que le champ magnétique, quand il est dirigé perpendiculairement à la direction d'antiferromagnétisme, perturbe le nouvel état électronique; il polarise le milieu en induisant parallèlement à lui-même un moment magnétique qui devient indépendant de la température quand tous les électrons se trouvent appariés. (Si l'intensité du champ est très élevée et la température T_λ suffisamment basse, cet effet perturbateur du champ peut également se faire sentir lorsque le champ est parallèle à la direction privilégiée.)

Au-dessus de T_λ, les nouvelles liaisons ayant disparu, la susceptibilité moyenne suit la loi de Curie-Weiss $\chi = \frac{C}{T+\theta}$, avec un terme θ généralement positif.

Plan du rapport. — Le premier problème à résoudre est celui de la détermination des directions d'antiferromagnétisme.

Nous examinerons successivement le cas de la sidérose, du fluorure manganeux, de la polianite et de l'oxyde manganeux, ces cristaux présentant respectivement les deux premiers : une, le troisième : deux et le quatrième : trois directions privilégiées.

Nous étudierons en second lieu comment le phéno-

mène se modifie quand on dilue les ions magnétogènes.

Puis nous indiquerons comment T_λ varie avec la nature de l'ion magnétogène et de l'anion.

Enfin, nous dirons quelques mots du métamagnétisme.

2. **La détermination des directions Δ d'antiferromagnétisme spontané.** — *a. Le cas du carbonate ferreux* CO_3Fe (*fig.* 1). — La figure 2 représente les résultats obtenus par J. Becquerel [8], en étudiant en fonction de la température, suivant l'axe du cristal rhomboédrique, le pouvoir rotatoire paramagnétique de deux échantillons de sidérose.

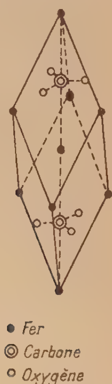


Fig. 1.

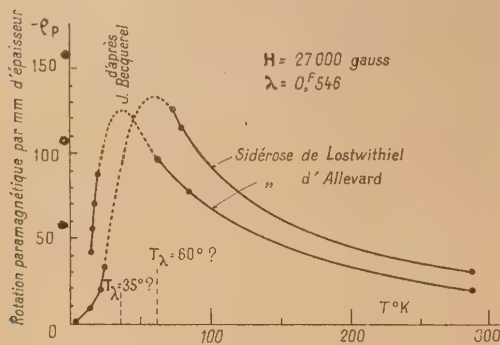


Fig. 2.

La sidérose de Lostwithiel est plus pure que celle d'Allevard; pour 100 g de minéral, elle renferme 47 g de fer, tandis que la seconde n'en renferme que 35 g. Aussi, comme nous l'expliquerons par la suite, la température du maximum du pouvoir rotatoire paramagnétique est-elle plus élevée pour la sidérose de Lowstwithiel (60° K ?) que pour la sidérose d'Allevard (35° K ?).

A partir du maximum, le pouvoir rotatoire paramagnétique suivant l'axe du cristal tend à s'annuler quand la température s'abaisse. De nouvelles liaisons, suivant l'axe du cristal se produisent au-dessous de T_λ entre atomes de fer par l'intermédiaire des anions CO_3^{--}.

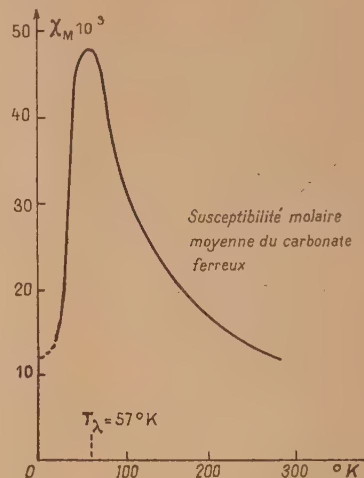


Fig. 3.

La susceptibilité moyenne $\frac{\chi_\parallel + 2\chi_\perp}{3}$ (*fig.* 3), mesurée par Bizette et Tsaï sur un produit pur pulvérisé, passe par un maximum à la température de 57° K et tend, au zéro absolu, vers une valeur finie, qui, rapportée à la molécule-gramme est voisine de 12.10^{-3}, alors que, d'après les résultats de Becquerel, la susceptibilité parallèle à l'axe $\chi_\parallel$ doit tendre vers zéro.

Cette susceptibilité mesurée sur un cristal provenant du gisement d'Allevard, diminue très rapidement entre 50 et 14° K, tandis que la susceptibilité $\chi_\perp$ reste grossièrement indépendante de la température dans le même intervalle (la valeur de $\chi_{\parallel\lambda}$ étant presque quadruple de celle de $\chi_{\perp\lambda}$). Cela tient, comme nous l'avons déjà dit, à ce que l'action du champ magnétique varie suivant son orientation par rapport à Δ. Lorsque le champ est dirigé perpendiculairement à l'axe, il perturbe le nouvel état électronique et induit parallèlement à lui-même un moment magnétique qui devient indépendant de la température quand les électrons se trouvent tous appariés, d'où l'intérêt que présenterait la mesure du pouvoir rotatoire magnétique dans une direction normale à l'axe.

L'action du champ sur la sidérose d'Allevard, au-dessous de T_λ, est semblable à son action à la température ordinaire sur la molécule d'azote.

Celle-ci est formée par l'union de deux atomes d'azote qui apparient leurs électrons célibataires. La composante suivant l'axe nucléaire de la résultante des moments orbitaux est nulle; il en est de même du moment magnétique suivant cet axe. Mais un champ magnétique dirigé perpendiculairement à l'axe nucléaire par suite de son action orientante sur la composante normale de la résultante des moments orbitaux, crée un moment induit, et il en résulte une susceptibilité indépendante de la température (introduite pour la première fois par Van Vleck) [7].

De ce qui précède, il résulte, qu'au-dessous de T_λ, à température suffisamment basse, un cristal de CO_3Fe, placé dans un champ magnétique uniforme tend à placer son axe normalement au champ (comme le fait d'ailleurs la molécule d'azote) puisque, lorsque T tend vers zéro, $\chi_{\parallel}$ tend vers zéro et $\chi_{\perp}$ vers une valeur finie. A la température ordinaire, il tend, au contraire (c'est un fait d'expérience), à le placer parallèlement au champ. Il se produira donc, à basse température, un changement de signe dans la valeur algébrique C du couple qui agit sur le cristal, supposé placé de telle sorte que son axe optique soit à 45° du champ.

Bizette et Tsaï ont mis en évidence ce changement d'orientation du carbonate ferreux, qui, dans un champ de 12 900 gauss, se produit à la température de 14,3° K. Sur la figure 4 se trouvent tracées, pour

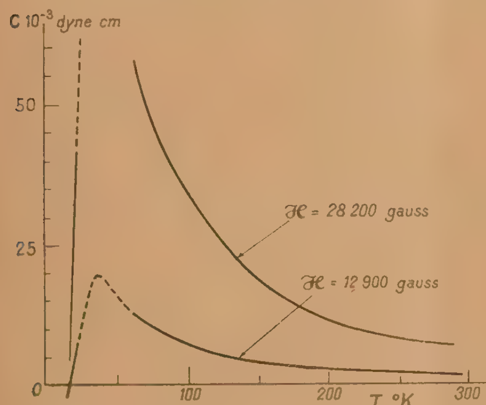


Fig. 4.

deux valeurs différentes du champ (12 900 et 28 200 gauss), les courbes donnant en fonction de la température les valeurs algébriques C des couples qui s'exercent sur un petit cristal de sidérose d'Allevard, placé de façon que son axe optique soit environ à 45° du champ, les couples étant considérés comme positifs quand ils tendent à rendre l'axe optique parallèle au champ et négatifs quand ils tendent à le rendre perpendiculaire au champ.

Si le champ magnétique augmente d'intensité, sa composante parallèle à l'axe du rhomboèdre produit elle-même une perturbation et l'inversion se fait à température plus basse. La figure 4 nous montre que le couple n'a pas encore changé de signe à 14° K lorsque le champ est de 28 200 gauss, alors que nous avons vu que l'inversion se produit à 14,3° K dans un champ de 12 900 gauss.

J. Becquerel [8] avait déjà montré, qu'aux températures de l'hydrogène liquide, la rotation paramagnétique à température constante croît plus vite que le champ, et que la courbure des courbes qui représentent la valeur absolue de cette rotation en fonction du champ augmente à mesure que la température s'abaisse.

En résumé, nous n'avons à considérer, dans le cas du carbonate ferreux, cristal uniaxe rhomboédrique, qu'une seule direction Δ, l'axe du cristal, suivant lequel nous pouvons envisager, par suite de la délocalisation des électrons, la formation au-dessous de T_λ de chaînes, de macromolécules



$$CO_3—Fe—CO_3—Fe—CO_3.$$

b. Le cas du fluorure manganeux MnF_2 (*fig.* 5). —

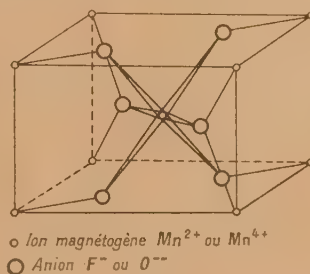


Fig. 5.

Dans un cristal uniaxe quadratique type rutile, tel que MnF_2 ou MnO_2, chaque ion magnétogène se trouve entouré de six anions placés aux sommets d'un octaèdre irrégulier, de telle sorte que l'on peut envisager, *a priori*, deux cas limites : celui où les nouvelles liaisons se font exclusivement par les anions situés dans le plan de symétrie de l'octaèdre (cas de MnF_2) et celui où elles se font par les anions situés sur l'axe de l'octaèdre (cas de MnO_2).

Nous avions primitivement envisagé [9] la première hypothèse comme la plus probable pour MnF_2, puis les résultats obtenus sur MnO_2 nous avaient amené à considérer la seconde hypothèse comme également possible [10]. Les résultats obtenus par Stout et Griffel [11] confirment notre point de vue initial.

La susceptibilité moyenne de MnF_2 mesurée tout d'abord par Bizette et Tsaï [12] (*fig.* 6), puis par Haas, Schultz et Mlle Koolhaas [13], passe par un maximum à la température $T_\lambda = 72°$ K, tandis que

la chaleur spécifique, déterminée par Stout et Adams [14], présente une anomalie dont le maximum est à 66,5° K. L'anisotropie magnétique (*fig.* 7)

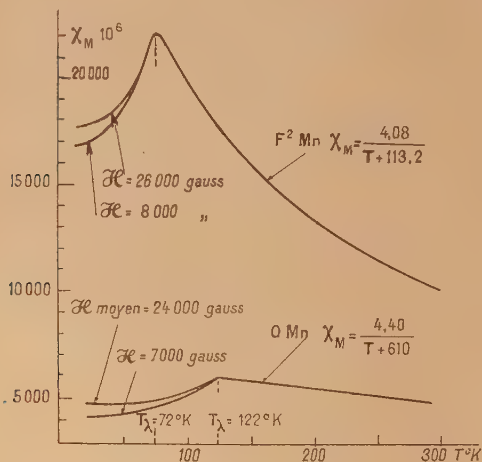


Fig. 6.

déterminée par Stout et Griffel [11] montre, qu'au-dessous de 72° K, MnF_2 se comporte comme CO_3Fe. La direction d'antiferromagnétisme coïncide avec l'axe quaternaire; $\chi_{\parallel}$ décroît et tend à devenir nulle, tandis que $\chi_{\perp}$ ne varie que très faiblement quand la température s'abaisse de 72 à 14° K.

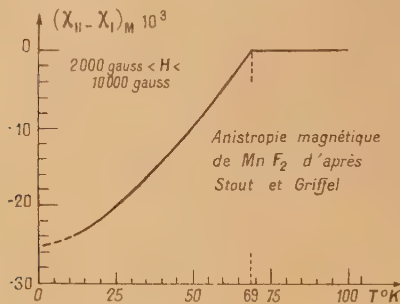


Fig. 7.

La différence $\chi_{\parallel} - \chi_{\perp}$, positive est très faible entre la température ordinaire et T_λ (puisque l'ion Mn^{++} est dans un état ^6S), s'annule en changeant de signe à une température voisine de T_λ et devient considérable au-dessous de cette température.

Une surstructure apparaît ainsi dans le cristal au-dessous de T_λ, par suite de la formation de chaînes :



dirigées suivant l'axe quaternaire. De telles chaînes existent dans $MoCl_2$, composé de susceptibilité quasi nulle.

Comme dans la théorie généralisée de Néel [2], les cations se trouvent divisés en deux groupes : ceux appartenant au sous-réseau constitué par les plans d'ordre impair perpendiculaires à l'axe quaternaire et ceux appartenant au sous-réseau constitué par les plans d'ordre pair.

Notons que la théorie de Van Vleck, sous sa forme particulière [5] permettrait également d'expliquer très simplement les résultats expérimentaux, en admettant que les systèmes de spins se trouvent couplés parallèlement à l'axe quaternaire.

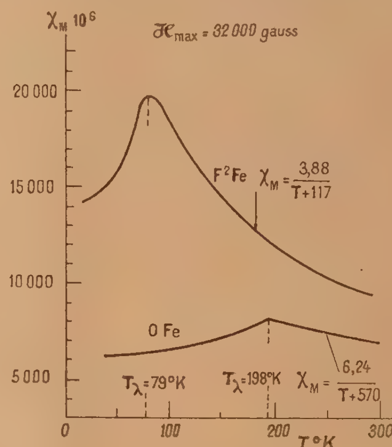


Fig. 8.

Le fluorure ferreux (*fig.* 8) [15] est antiferromagnétique comme MnF_2, mais $T_\lambda = 79°$ K est plus élevée. Nous verrons, de même, que dans le cas des oxydes et des chlorures, T_λ est plus élevée pour les composés ferreux que pour les composés manganeux.

e. Le cas de la polianite MnO_2 (*fig.* 5). — D'après Kelley et Moore [16] la courbe représentant la chaleur spécifique en fonction de la température présente un maximum aigu à la température de 92,12° K, tandis que la susceptibilité moyenne mesurée par Bizette et Tsaï [10, 17] sur une poudre cristallisée (préparée par la décomposition thermique à 200° C du nitrate de manganèse) passe par un maximum à la température de 84° K (courbe *a* de la figure 9). La différence entre ces deux valeurs de T_λ provient de ce qu'il est très difficile de préparer un produit pur répondant à la formule stœchiométrique MnO_2 (l'échantillon ayant servi aux mesures magnétiques étant le plus impur). Les susceptibilités principales parallèle $\chi_{\parallel}$ et perpendiculaire $\chi_{\perp}$ à l'axe quaternaire ont été mesurées par les mêmes auteurs sur un cristal artificiel obtenu,

suivant la méthode de Georgeu [18], par grillage à 300° C d'un cristal de manganite [de formule Mn(OH)O]. $\chi_{\parallel}$ et $\chi_{\perp}$ ont des valeurs très voisines l'une de l'autre entre la température ordinaire et T_λ, puis la différence $\chi_{\parallel} - \chi_{\perp}$ croît considérablement quand la température devient inférieure à T_λ, $\chi_{\parallel}$ devenant indépendante de la température entre T_λ et 0° K (courbe *b* de la figure 9), tandis que $\chi_{\perp}$ diminue et tend vers une valeur finie $(\chi_{\perp})_0$ quand T tend vers 0 (courbe *b'*).

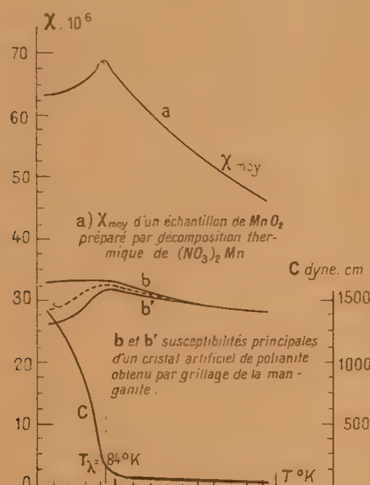


Fig. 9.

Par suite, la valeur du couple qui s'exerce sur le cristal, placé dans un champ uniforme de façon que son axe quaternaire soit à 45° du champ, augmente énormément lorsque le cristal est refroidi au-dessous de T_λ (courbe *c*).

Ces résultats s'interprètent en admettant que les directions d'antiferromagnétisme, au nombre de deux, coïncident avec les deux axes binaires, normaux l'un à l'autre, constitués par les files



—Mn—O—O—Mn—O—O—Mn.

Lorsque le champ magnétique est dirigé suivant l'axe quaternaire, il est perpendiculaire aux deux directions d'antiferromagnétisme; par suite, la susceptibilité suivant cet axe, $\chi_{\parallel}$, devient indépendante de T entre T_λ et 0° K.

Si le champ est parallèle à l'une des directions Δ, il est normal à l'autre; il en résulte que $\chi_{\perp}$ ne tend pas vers zéro, mais vers une valeur finie quand T tend vers 0, $\chi_{\perp}$ diminue de $(\chi_{\perp})_\lambda$ à $(\chi_{\perp})_0$ entre T_λ et 0° K.

Notons que la résistance électrique diminue à partir d'une température voisine de T_λ (courbe de la figure 10 obtenue par M. Mannevy-Tassy [17]).

d. Le cas de l'oxyde manganeux MnO. — Ce composé a une structure semblable à celle du chlorure de sodium. Les ions métalliques et les ions

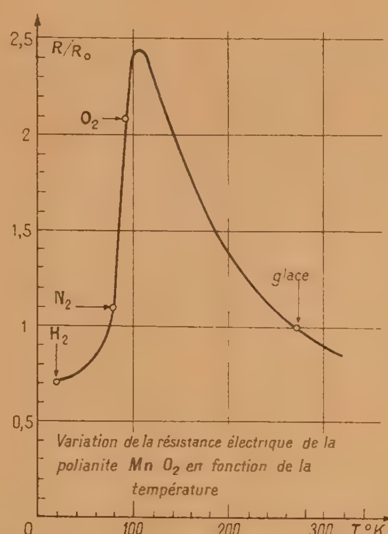


Fig. 10.

oxygène sont alternativement placés aux sommets d'un assemblage de cubes. La susceptibilité passe par un maximum à la température $T_\lambda = 122°$ K (Bizette, Squire et Tsaï [19]) (*fig.* 6). Corrélativement, la courbe de la chaleur spécifique présente un maximum très aigu à une température voisine (115,9° K) (Millar [20]).

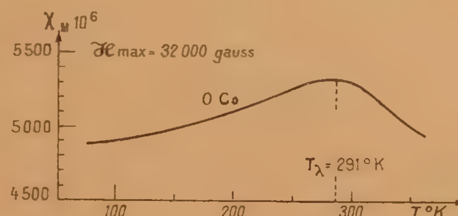


Fig. 11.

Les directions privilégiées, au nombre de trois, coïncident avec les axes quaternaires.

Un champ magnétique parallèle à l'une des directions est perpendiculaire aux deux autres. La susceptibilité suivant cet axe, dans les champs faibles, doit être égale au zéro absolu, aux deux tiers de sa valeur à T_λ (Van Vleck) [5].

FeO ($T_\lambda = 198°$ K) (*fig.* 8) [21], CoO ($T_\lambda = 291°$ K)

(*fig.* 11) [9]. MnS ($T_\lambda = 165°$ K) (*fig.* 12) [9] présentent le même phénomène.

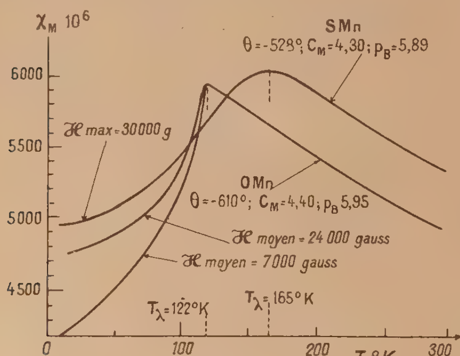


Fig. 12.

3. **Influence de la dilution magnétique.** — Le passage du para à l'antiferromagnétisme étant un phénomène coopératif, il est possible de prévoir comment il se modifiera quand on diluera les ions magnétogènes, quand on remplacera par exemple dans l'oxyde manganeux les ions manganeux par

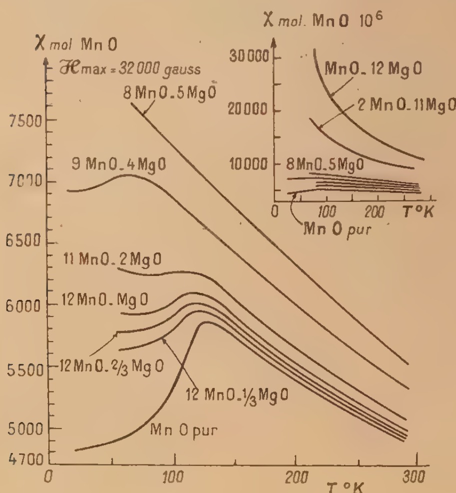


Fig. 13.

des ions magnésium, c'est-à-dire quand on étudiera les solutions solides xMnO — yMgO. L'anomalie de la chaleur spécifique se produira dans un plus grand intervalle de température, son maximum sera moins prononcé et se déplacera vers les basses températures. La baisse de la susceptibilité quand la température diminue à partir du point de transition présentera une amplitude de plus en plus faible et finira par disparaître pour des proportions relativement faibles de magnésie (*fig.* 13) [22]. Les solutions solides FeO — MgO, CoO — MgO se comportent de même.

C'est un phénomène semblable que Selwood et ses collaborateurs [23] ont obtenu en supportant le sexquioxyde de chrome par l'alumine γ, bien qu'un peu plus complexe puisque Cr_2O_3 et Al_2O_3 à l'état pur n'ont pas le même réseau cristallin. Cr_2O_3 est, en effet, antiferromagnétique comme l'ont montré Anderson [24] et Foëx et Mlle Graff [25] ($T_\lambda = 50°$ C).

4. **Influence de la nature de l'élément magnétogène sur la température T_λ du point de transition.** — Lorsque la température devient supérieure à T_λ, les nouvelles liaisons se dissocient, l'énergie d'agitation thermique devenant égale à l'énergie d'interaction : les nouvelles liaisons sont d'autant plus solides que T_λ est plus élevée. D'autre part, il est naturel d'admettre qu'elles sont d'autant plus solides, toutes choses égales d'ailleurs, qu'elles correspondent à la formation d'un plus grand nombre de couples d'électrons.

Les oxydes MnO, FeO, CoO ont la même structure (type NaCl). Le fait que la température T_λ s'élève régulièrement quand on passe de MnO à CoO et que la différence $\Delta T_\lambda = 76°$ entre les températures des points de transition de l'oxyde ferreux (198° K) et de l'oxyde manganeux (122°) est du même ordre que celle $\Delta T_\lambda = 93°$ existant entre les températures des points de transition de l'oxyde cobalteux (291° K) et de l'oxyde ferreux, nous a conduit à émettre l'hypothèse que, dans ces composés, tous les électrons $3d$ de la couche M participent au phénomène, puisque leur nombre augmente régulièrement d'une unité d'un ion au suivant.

Le phénomène doit également dépendre de l'effet déformateur de l'ion magnétogène sur les anions voisins.

La susceptibilité de l'oxyde de nickel NiO rhomboédrique à la température ordinaire, augmente faiblement quand la température croît de 50 à 400° K [9]. D'après M. Foëx et Mlle de la Blanchetais [26], elle passe par un maximum très étalé à la température de 647° K.

CuO serait à la température ordinaire, triclinique d'après Dana, monoclinique d'après Tunell, Posnjak et Ksanda; sa susceptibilité passe par un maximum mal déterminé, variant d'un échantillon à un autre [27].

Puisque la transformation qui se produit à T_λ est une transition du second ordre, il doit se produire à la même température, d'après les équations d'Ehrenfest, une discontinuité dans le coefficient de dilatation et dans le coefficient de compressibilité. L'anomalie de dilatation (*fig.* 14) a été observée par M. Foëx [28] pour les quatre premiers oxydes.

MnF_2, FeF_2, CoF_2, NiF_2 cristallisent dans le système quadratique type rutile, CuF_2 dans le

système cubique type fluorine. Bien que les ions magnétogènes soient disposés les uns par rapport aux autres de la même façon dans ces composés (ils forment, dans les quatre premiers, un réseau de prismes droits à base carrée à faces centrées et dans le dernier un réseau de cubes à faces centrées), seuls MnF_2 et FeF_2 sont antiferromagnétiques. Cette différence dans les propriétés des fluorures met en évidence le rôle important joué par les anions;

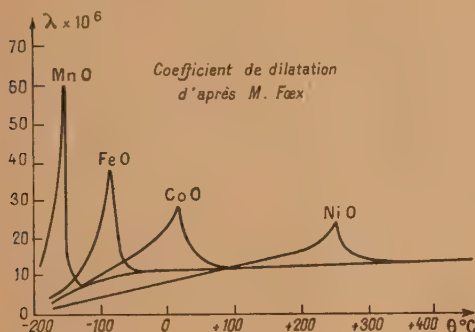


Fig. 14.

le phénomène dépend essentiellement de la disposition des anions par rapport aux cations (elle est différente pour MnF_2 et CuF_2) et de la direction des liaisons covalentes qui peuvent exister entre les anions et les cations. C'est ainsi que dans CoF_2 et NiF_2, les éléments peu électropositifs Co et Ni ne seraient pas complètement à l'état ionisé, ils échangeraient des liaisons de covalence avec les atomes de fluor voisins, la formation dans les plans perpendiculaires à l'axe quaternaire de groupes F — M — F à liaisons covalentes, empêchant la formation de chaînes



suivant l'axe quaternaire [9],

(M représentant l'élément métallique Co ou Ni).

On connaît trois variétés de sulfure de manganèse appartenant aux systèmes : cubique type ClNa, cubique type blende, hexagonal type würtzite. Les atomes de manganèse formant dans les deux premiers systèmes un réseau de cubes à faces centrées, il serait du plus grand intérêt de mesurer la susceptibilité du sulfure type blende afin de savoir si ce composé présente ou non le phénomène d'antiferromagnétisme.

Les chlorures $FeCl_2$, $CoCl_2$, $NiCl_2$, rhomboédriques, sont métamagnétiques (*voir* § VI); ils présentent une anomalie de chaleur spécifique à une température respectivement égale à 23,5, 24,9, 49,6° K. La susceptibilité du chlorure cuivrique passe par un maximum à une température voisine de 70° K.

Il semble donc que dans le cas des composés des éléments bivalents de la seconde partie de la famille du fer (Mn, Fe, Co, Ni, Cu) présentant le phénomène d'antiferromagnétisme, la température T_λ s'élève régulièrement du manganèse au cuivre, lorsque l'on considère des composés de même formule chimique, de même structure cristalline, dans le même état d'ionisation.

Dans le même ordre d'idées, remarquons que la température T_λ des oxydes antiferromagnétiques V_2O_3 et Cr_2O_3 est respectivement égale à 173° K (Hoschek et Klemm) [29] et 323° K (Foëx et Mlle Graff) [25]; Fe_2O_3 serait également antiferromagnétique (Snoëk [30]; Néel [2, 31]) avec une température T_λ supérieure aux précédentes, égale à 350° K d'après Dupouy, le point de transition antiferromagnétique ne coïncidant pas avec le point de Curie ferromagnétique (948° K), résultat fort important qui demande confirmation.

V_2O_3 présente également des anomalies non encore interprétées, la susceptibilité restant constante entre 283 et 523° K [33].

5. **La température T_λ fonction de l'électronégativité de l'anion.** — On constate que la température T_λ s'élève dans la série des composés cubiques MnO (T_λ = 122° K), MnS (T_λ = 165° K), MnSe (T_λ = 247° K); autrement dit, l'énergie de liaison est d'autant plus grande que l'anion est plus déformable, que l'élément métalloïdique est moins électronégatif.

6. **Phénomènes connexes. Le métamagnétisme.** — La mésitite de *Traversella* est un carbonate double répondant sensiblement à la formule CO_3Fe, $2\,CO_3Mg$, dont le point de transition est à une température beaucoup plus basse que pour la sidérose, comprise entre 14 et 4,2° K; l'énergie mise en jeu lors de la formation des nouvelles liaisons est plus faible, puisque la délocalisation des électrons, au-dessous de T_λ, est moins prononcée dans la mésitite que dans la sidérose.

Des expériences de J. Becquerel [34] sur le pouvoir rotatoire paramagnétique de cette mésitite et des sidéroses, il résulte que la présence d'un champ magnétique élevé gêne à très basse température la création des liaisons nouvelles, d'autant plus que les nouvelles liaisons sont plus lâches, que T_λ est plus basse.

Si l'on refroidit par exemple un cristal de mésitite de 4°,25 à 1°,53 dans un champ magnétique de 27 050 gauss, la rotation est de 114°,2 à 1,53° K; alors que si l'on part d'une aimantation nulle à 1,53° K, on obtient une rotation beaucoup plus faible, égale à 90°,7.

L'action perturbatrice du champ peut également donner naissance à d'autres anomalies, telle que la faible rémanence observée après aimantation dans un champ suffisamment élevé (10 000 gauss pour

la mésitite à 1,53° K) et les fortes rémanences cryomagnétiques découvertes par J. Becquerel : si après avoir refroidi la mésitite dans un champ magnétique de 27 050 gauss de 4,23 à 1,53° K, on annule le champ, il subsiste une rotation rémanente anormale de 25°, plus de dix fois supérieure à la rotation rémanente normale. Comme le fait justement remarquer J. Becquerel, il ne s'agit pas ici d'une aimantation spontanée, mais d'une aimantation métastable, provoquée par le champ magnétique élevé. Nous pouvons interpréter ces faits en disant qu'un champ magnétique élevé empêche les électrons de la sous-couche $3d$ des ions ferreux de s'apparier par l'intermédiaire des anions; il peut alors se produire une interaction positive entre les ions ferreux situés dans un même plan perpendiculaire à l'axe et l'apparition de propriétés présentant les caractères du ferromagnétisme.

Dans le cas des chlorures rhomboédriques du fer ($FeCl_2$), de cobalt ($CoCl_2$) et de nickel ($NiCl_2$), la susceptibilité magnétique initiale diminue quand la température s'abaisse à partir de T_λ; au contraire, la susceptibilité pour les champs forts augmente quand la température diminue (Woltjer et Wiersma; Woltjer; Woltjer et Kamerling Onnes, de Haas et Schultz, de Haas, Schultz et Mlle Koolhaas [35]; Starr, Bitter et Kaufmann [36]). Comme dans le cas de la mésitite, un champ magnétique élevé empêche la création des liaisons nouvelles par l'intermédiaire des anions Cl^-. La courbe représentant, en fonction de la température et au-dessous de T_λ, la susceptibilité du chlorure ferreux relative aux champs élevés, semble simplement prolonger la courbe représentant la susceptibilité au-dessus de T_λ. Elle est au-dessous du prolongement pour $CoCl_2$ et $NiCl_2$. Il semble difficile dans ces conditions, de parler de ferromagnétisme comme le font certains auteurs. Miljutin et Schalyt [37] ont montré que dans le cas des chlorures ferreux et cobalteux l'anomalie de la chaleur spécifique et le maximum de la susceptibilité se déplacent vers les basses températures quand on applique un champ magnétique de plus en plus élevé.

J. Becquerel et Van der Handel [34], d'une part, de Haas et Schultz [35], d'autre part, ont donné à ces phénomènes, dus à la perturbation du champ magnétique, le nom de métamagnétisme.

7. **Conclusion**. — La théorie de l'antiferromagnétisme qui vient d'être esquissée permet ainsi de faire la liaison entre un grand nombre de travaux et montre l'intérêt des recherches relatives à l'orientation par le champ magnétique des substances antiferromagnétiques.

De plus, elle conduit à entreprendre de nombreuses expériences dans des domaines très divers; mesure des constantes du réseau et des constantes élastiques, anomalies du coefficient de dilatation, pouvoir rotatoire magnétique, conductibilité électrique, spectre d'absorption, absorption de résonance des ondes centimétriques, effet Raman, diffraction des neutrons [38]. Tant que l'on ne connaîtra pas les résultats de ces études sur un assez grand nombre de composés (le fluorure et le sulfure manganeux, le fluorure et le carbonate ferreux se prêteront facilement aux mesures), les différentes théories émises garderont leur caractère hypothétique.

Remarque de M. C. J. Gorter. — Les méthodes de résonance magnétique et de résonance nucléaire sont susceptibles d'apporter des renseignements importants dans l'étude de l'antiferromagnétisme. Des résultats provisoires indiquent un élargissement considérable des deux bandes d'absorption (Brjl et Bloemberger) pour $CrCl_3$.

Question de M. Bauer. — Quels sont les renseignements apportés par les rayons X ?

Réponse de M. Bizette. — Dans le cas de MnO, B. Ruhemann [39] trouve que la constante du réseau passe de 4,426 Å à 4,416 Å quand la température varie de 115 à 119° K. Par contre, Ellfson et Taylor [40] ne sont pas parvenus à mettre en évidence de changement appréciable de structure et ont simplement observé une dilatation anormale (quand la température s'élève) dans la région du point λ. Nous étudions actuellement MnF_2, FeF_2 et Co_3Fe.

Note ajoutée lors de la correction des épreuves. — D'après des travaux récents [41] les oxydes MnO, FeO, CoO et NiO sont tous cubiques, type ClNa au-dessus de T_λ; ils prennent une symétrie approximativement rhomboédrique (MnO, FeO, NiO) ou tétragonale (CoO) au-dessous de T_λ.

Question de M. Kurti. — Est-il possible de dire quelque chose de général sur l'hystérésis et la rémanence qui apparaissent au-dessous du point de transition ?

Réponse de M. Bizette. — Les phénomènes d'hystérésis et de rémanence n'apparaissent au voisinage de T_λ que si cette température est suffisamment basse. C'est la raison pour laquelle ils ne se sont guère manifestés dans le cas des composés que j'ai étudiés.

Question de M. Garrett. — Par analogie avec le cas des sels paramagnétiques au-dessous de 1° K, le point de transition se déplace-t-il vers le zéro absolu quand on applique un champ magnétique intense ?

Réponse de M. Bizette. — Miljutin et Shalyt [37] ont montré que, dans le cas des chlorures ferreux et cobalteux, l'anomalie de la chaleur spécifique et le

maximum de la susceptibilité se déplacent vers les basses températures quand on applique un champ magnétique de plus en plus élevé; l'amplitude de l'anomalie de la chaleur spécifique dépend également de l'intensité du champ.

Remarque de M. Van Vleck. — Les expériences de diffraction de neutrons de Shull et ses collaborateurs montrent que les spins dans FeO sont dirigés suivant les axes ternaires et dans MnO suivant les axes quaternaires. Mais cette différence n'influe pas sur le rapport de la susceptibilité à $T = 0$ à la susceptibilité à $T = T_c$, égal à 2/3, si tous les sous-réseaux possèdent la même direction privilégiée. Cependant, les calculs d'Anderson montrent que si il y a plus de deux sous-réseaux, répartis également suivant les diverses directions de facile aimantation, la susceptibilité à $T = 0$ est à peu près égale à celle à $T = T_c$ (*voir* mon rapport). Les expériences de Bizette montrent que la susceptibilité à $T = 0$ est à peu près les deux tiers de celle à $T = T_c$: on peut en conclure que tous les sous-réseaux choisissent la même direction privilégiée.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] NÉEL. — *Ann. Physique*, 1932, 10e série, **18**, p. 64; 1936, 11e série, **5**, 256.
[2] NÉEL. — *Ann. Physique*, 1948, 12e série, **3**, 137.
[3] HULTHÉN. — *Proc. Amst. Acad. Sci.*, 1936, **39**, 190.
[4] BITTER. — *Phys. Rev.*, 1938, **54**, 79.
[5] VAN VLECK. — *J. Chem. Physics*, 1941, **9**, 85.
[6] KRAMERS. — *Physica*, 1934, **1**, 182; *Réunion d'Études sur le Magnétisme*, Strasbourg, 1939, **3**, 45.
[7] VAN VLECK. — The theory of electric and magnetic susceptibilities Oxford; at the Clarendon Press, 1932, p. 302 (*Phys. Rev.*, 1927, **29**, 727).
[8] BECQUEREL J. et DE HAAS. — *Leiden Com.*, Suppl. n° 81 aux nos 241-252, p. 1.
[9] BIZETTE. — *Ann. Physique*, 1946, 12e série, **1**, 87.
[10] BIZETTE et TSAÏ. — *Colloque sur la polarisation de la matière*, Paris, avril 1949, p. 164.
[11] STOUT et GRIFFEL. — *Phys. Rev.*, 1949, **76**, 144.
[12] BIZETTE et TSAÏ. — *C. R. Acad. Sc.*, 1939, **209**, 205. (A noter une erreur d'impression dans le travail paru aux *Ann. Physique* [9] et dans le rapport présenté au *Colloque sur la polarisation de la matière* [10]. Il faut intervertir les valeurs du champ 8 000 et 26 000 gauss, indiquées sur les courbes relatives à MnF_2.)
[13] DE HAAS, SCHULTZ et KOOLHAAS. — *Physica*, 1940, **7**, 57.
[14] STOUT et ADAMS. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1942, **64**, 1535.
[15] BIZETTE et TSAÏ. — *C. R. Acad. Sc.*, 1941, **212**, 119.
[16] KELLEY et MOORE. — *J. Amer. Chem.*, 1943, **65**, 782.
[17] BIZETTE. — Colloque sur les phénomènes cryomagnétiques (cérémonies Perrin-Langevin, 1948).
[18] GEORGEU. — *C. R. Acad. Sc.*, 1888, **106**, 1101.
[19] BIZETTE, SQUIRE et TSAÏ. — *C. R. Acad. Sc.*, 1938, **207**, 449.
[20] MILLAR. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1928, **50**, 1875.
[21] BIZETTE et TSAÏ. — *C. R. Acad. Sc.*, 1943, **217**, 390.
[22] BIZETTE et TSAÏ. — *C. R. Acad. Sc.*, 1943, **217**, 444.
[23] SELWOOD, HILL et BOARDMAN. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1946, **68**, 2055.
[24] ANDERSON. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1937, **59**, 488.
[25] FOËX G. et Mlle GRAFF. — *C. R. Acad. Sc.*, 1939, **209**, 106.
[26] FOËX M. et Mlle LA BLANCHETAIS. — *C. R. Acad. Sc.*, 1949, **228**, 1579.
[27] HONDA et ISHIWARA. — *Sc. Rep. Tôhoku Univ.*, 1915, **4**, 215. — KLEMM et SCHUTH, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 1931, **203**, 104.
[28] FOËX M. — *C. R. Acad. Sc.*, 1948, **227**, 193.
[29] HOSCHEK et KLEMM. — *Z. anorg. Chem.*, 1939, **242**, 63.
[30] SNOËK. — *Physica*, 1936, **3**, 463.
[31] NÉEL. — *C. R. Acad. Sc.*, 1949, **228**, 64; *Ann. Phys.*, 1949, **4**, 249.
[32] DUPOUY. — *Ann. Physique*, 1931, 10e série, **15**, 545.
[33] FOËX et WUCHER. — *C. R. Acad. Sc.*, 1949, **229**, 882.
[34] BECQUEREL J. — *Le Métamagnétisme. Réunion d'Études sur le Magnétisme*, Strasbourg, mai 1939. — BECQUEREL J. et VAN DER HANDEL. — *J. Phys. Rad.*, 1939, **10**, 10.
[35] WOLTJER et WIERSMA. — *Leiden Comm.*, 1925, n° 201 *a*. — WOLTJER. — *Leiden Comm.*, 1925, n° 173 *b*. — WOLTJER et KAMERLING ONNES. — *Leiden Comm.*, 1925, n° 173 *c*. — DE HAAS et SCHULTZ. — *Physica*, 1939, **6**, 481. — DE HAAS, SCHULTZ et Mlle KOOLHAAS. — *Physica*, 1940, **7**, 57.
[36] STARR, BITTER et KAUFMANN. — *Phys. Rev.*, 1940, **58**, 977.
[37] SHALYT. — *Nature* (London), 1939, **143**, 799.
[38] SHULL et SMART. — *Phys. Rev.*, 1949, **76**, 1256.
[39] RUHEMANN. — *Physikal. Z. Sowietunion*, 1935, **7**, 190.
[40] ELLFSON et TAYLOR. — *J. Chem. Physics*, 1934, **2**, 58.
[41] GREEWALD et SMART. — *Nature* (London), 1950, **166**, 523. — ROOKSBY. — *Acta Cryst.*, 1948, **1**, 226. — TOMBS et ROOKSBY. — *Nature*, 1950, **165**, 442.

ANTIFERROMAGNÉTISME DES PROTOXYDES DE COBALT ET DE NICKEL (1)

Par M. F. TROMBE,
Directeur de Recherches.

Sommaire. — L'étude thermomagnétique du protoxyde de nickel NiO met nettement en évidence l'antiferromagnétisme de ce composé.

La susceptibilité magnétique de NiO passe par un maximum étalé dont la température est voisine de 647° K et paraît indépendante du champ utilisé.

L'étude thermomagnétique du protoxyde de cobalt CoO fait apparaître un maximum très aigu de la susceptibilité magnétique à la température de 292° K. Pour des températures supérieures à 475° K, le protoxyde de cobalt est paramagnétique et suit une loi de Curie-Weiss.

M. Trombe, au nom de M. Marc Foëx et de Mlle Henry La Blanchetais, présente l'étude magnétique de l'oxyde de nickel préparé à 980° C.

M. Marc Foëx, dans un travail antérieur, avait mis en évidence une anomalie de dilatation de l'oxyde de nickel; anomalie dont le maximum se situe à 523° K (250° C).

Les protoxydes de manganèse, de fer, de cobalt, qui sont antiferromagnétiques, possèdent également une anomalie de dilatation dont le maximum coïncide approximativement avec le maximum de leur susceptibilité magnétique en fonction de la température.

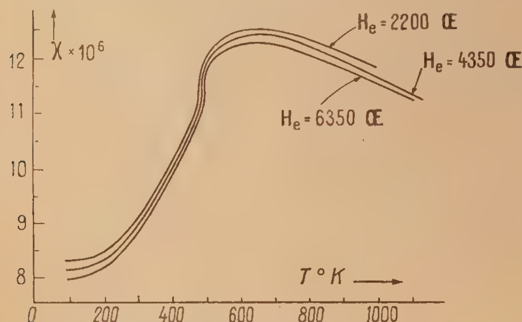


Fig. 1. — NiO préparé à 980° C; $\chi = f(T)$.

Par analogie, Marc Foëx et Ch. Henry La Blanchetais ont pensé que l'oxyde de nickel NiO pourrait aussi présenter un antiferromagnétisme.

La variation de χ en fonction de T, étudiée entre 77 et 1100° K met nettement en évidence l'antiferromagnétisme de l'oxyde de nickel.

χ croît d'abord lentement, puis de plus en plus rapidement avec la température, passe par un maximum très étalé et décroît ensuite. La température du maximum paraît indépendante du champ et voisine de 647° K, alors que l'anomalie de dilatation se situe au voisinage de 523° K. La température du point d'inflexion des courbes $\chi = f(T)$ varie légèrement avec le champ et passe de 492° K pour 2 200 Oe à 506° K pour 7 800 Oe (*fig.* 1).

A haute température, l'oxyde de nickel NiO tend vers l'état paramagnétique, mais les mesures n'ont pu être poursuivies à des températures suffisamment élevées pour permettre de vérifier la loi de Curie-Weiss.

M. Trombe présente ensuite, au nom de Mlle Henry La Blanchetais, l'étude de l'oxyde de cobalt CoO préparé sous vide à 820° C.

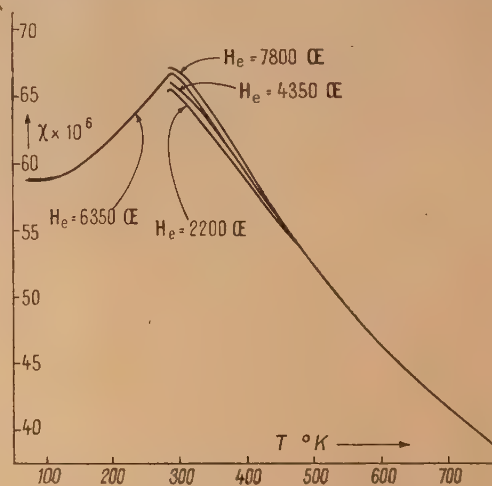


Fig. 2. — CoO préparé sous vide à 820° C; $\chi = f(T)$.

On sait que cet oxyde avait déjà été étudié par Bizette, qui avait mis en évidence ses propriétés antiferromagnétiques par une étude dans un champ élevé.

(1) Un mémoire détaillé de Mlle Henry la Blanchetais, sur cette question, paraîtra prochainement au *Journal de Physique*.

L'étude de Mlle Henry La Blanchetais, faite dans différents champs, beaucoup plus faibles que celui utilisé par Bizette, fait apparaître un maximum très aigu de la courbe en χ et T (*fig.* 2).

Ce maximum, à 292° K, se produit à la même température que le maximum de l'anomalie de dilatation de l'oxyde de cobalt.

En outre, dans la région d'antiferromagnétisme, la valeur de χ varie avec le champ, et est d'autant plus forte que le champ est plus élevé.

Pour l'oxyde de nickel (*fig.* 1) on observe une sensibilité au champ en sens inverse.

Néanmoins, il convient d'insister sur le fait que, l'oxyde de nickel n'étant pas exactement défini stœchiométriquement, il semble difficile, actuellement, d'interpréter ce phénomène.

Pour l'oxyde de cobalt, la température maximum de χ observée ne dépend pas du champ agissant.

L'étude, à plus haute température, de l'oxyde de cobalt a montré à Mlle Henry La Blanchetais que le domaine de sensibilité au champ était limité à 475° K environ.

Au-dessus de cette température, la représentation en $\frac{1}{\chi}$ et T (*fig.* 3) donne une excellente droite de

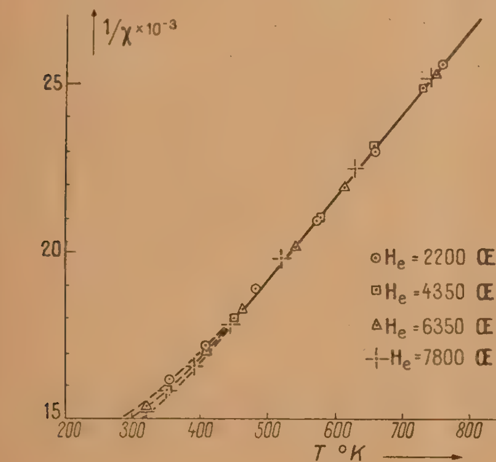


Fig. 3. — CoO préparé sous vide à 820° C; $\frac{1}{\chi} = f(T)$.

Curie-Weiss. Le moment que l'on peut déduire de cette droite est 24,5 $\mu_W = 4{,}96\ \mu_B$ avec $\theta = -280$° K. La valeur trouvée est tout à fait admissible pour un composé du cobalt.

Remarque de M. Michel. — Des corps comme NiO sont susceptibles de présenter des écarts à la composition stœchiométrique, qui influent fortement sur certaines caractéristiques, comme la conductibilité électrique. En est-il de même pour les propriétés magnétiques ?

Réponse de M. Trombe. — Une étude magnétique préliminaire, à la température ordinaire, des oxydes de nickel obtenus par calcination du nitrate à différentes températures a montré que la calcination du nitrate peut être effectuée entre 900 et 1200° C sans que les propriétés magnétiques de l'oxyde obtenu soient modifiées. L'oxyde étudié, calciné à 980° C, correspond à cet intervalle de température.

Remarque de M. Bizette. — J'ai rectifié dans mon rapport la valeur que j'avais donnée antérieurement pour la température du point de transition de CoO, ayant, depuis, vérifié l'exactitude de la valeur trouvée par Marc Foëx en étudiant la variation du coefficient de dilatation en fonction de la température. Il faut noter que les mesures se rapportent à une seule valeur du champ : $H = 32\,000$ Oe.

Réponse de M. Trombe. — Il se trouve, en effet, que Mlle Henry La Blanchetais a étudié l'oxyde de cobalt dans des champs plus faibles que celui utilisé par M. Bizette. Le point de transition, pour ces champs relativement faibles (2 200 à 7 800 Oe) semble beaucoup plus accusé que celui correspondant aux champs forts. La concordance des anomalies magnétique et de dilatation a pu être, dans ces conditions, facilement vérifiée.

Remarque de M. Bertaut. — Il est important de connaître la structure du NiO qui a servi aux recherches magnétiques, car on connaît actuellement deux variétés, l'une cubique, l'autre rhomboédrique. Peut-être certaines variations des propriétés magnétiques sont-elles dues à des variations de structure.

Réponse de M. Trombe. — Il est regrettable, en effet, que la structure des différents oxydes préparés par Marc Foëx et Mlle Henry La Blanchetais n'ait pu être déterminée, car les oxydes préparés entre 500 et 1400° C ne présentent pas tous les mêmes propriétés magnétiques.

Remarque de M. Bizette. — Alors que, d'après Hedwall (*Z. f. anorg. u. allg. Chem.*, 1922, **20**, 327), NiO serait cubique, type NaCl, avec $a = 4{,}17$ Å, Rooksby (*Nature*, 1943, **152**, 304) le donne comme légèrement rhomboédrique.

Remarque de M. Snoek. — The structure of NiO has been clarified by Rooksby (*Acta Cryst.*, 1948, **1**, 226). It seems that NiO is cubic only above 275° C and becomes slightly romboedral at lower temperatures. The phase transition is a continuous one.

PROPRIÉTÉS MAGNÉTIQUES DE L'OXYDE FERRIQUE RHOMBOÉDRIQUE ($Fe_2O_3\alpha$)

Par Raymond CHEVALLIER,
Professeur à la Faculté des Sciences de Nancy.

Sommaire. — Les propriétés magnétiques essentielles de $Fe_2O_3\alpha$ peuvent se résumer comme il suit : elles sont la superposition d'un paramagnétisme de base variant avec la température suivant la loi de K. Endo,

$$\left.\begin{array}{l}\chi(T+3\,727)=0{,}085\\ \chi_{20^\circ C}=20.10^{-6}\end{array}\right\} \qquad (1)$$

et d'un ferromagnétisme d'intensité variable, qui disparaît à $\theta = 675°$ C. En ce même point θ, se produisent simultanément des discontinuités du coefficient de dilatation et de la chaleur spécifique. Cette température est donc un point de transition d'une transformation de second ordre. Au-dessus de θ l'oxyde est paramagnétique pur; au-dessous paramagnétisme et ferromagnétisme sont superposés. Précisons leur caractère.

Dans les champs très élevés, où l'aimantation est réversible, la superposition s'exprime par la loi simple

$$\sigma = \sigma_0 + \chi H. \qquad (2)$$

où σ_0 est l'aimantation spontanée ferromagnétique et χH la contribution du paramagnétisme de Endo. L'aimantation spontanée dépend de la préparation et de l'histoire de l'oxyde; elle ne dépasse jamais 1 U. E. M. On sait, par exemple, préparer des oxydes de ferromagnétisme inappréciable à la température ordinaire ($\sigma_0 = 0$) et qui sont purement paramagnétiques de coefficient voisin de 20.10^{-6}. Mais tous deviennent ferromagnétiques par recuit à haute température et leur paramagnétisme pur est exceptionnel.

Pour les oxydes courants soumis à des *champs moyens,* l'aimantation comporte une partie irréversible; les trajets d'aller et retour ne sont plus superposés; l'hystérèse peut être considérable et le champ coercitif atteint parfois 3 000 gauss. Pourtant, le paramagnétisme de Endo continue à se manifester par la valeur du coefficient d'aimantation réversible dans les champs supérieurs à quelques milliers de gauss. Ce coefficient est, en effet, constant et indépendant de l'origine et de l'histoire de l'échantillon. Sa valeur $\chi = 20.10^{-6}$ est identique à la susceptibilité paramagnétique, parce que la susceptibilité réversible ferromagnétique tend vers zéro dans les champs de cet ordre.

Les propriétés magnétiques des monocristaux de $Fe_2O_3\alpha$ apportent quelques données nouvelles. Ils sont rhomboédriques, paramagnétiques suivant l'axe ternaire, isotropes et ferromagnétiques dans le plan normal à cet axe. On retrouve comme coefficient du paramagnétisme suivant l'axe, la valeur habituelle $\chi = 20.10^{-6}$ et normalement à l'axe la loi (2) avec une aimantation spontanée de l'ordre de 0,5 U. E. M.

Si l'on pulvérise l'un de ces cristaux et qu'on fractionne les grains de façon à grouper ensemble les éléments monocristallins de même taille (diamètre d), on constate que les propriétés d'une poudre dépendent de d. La loi d'aimantation dans les champs forts reste la loi (2) avec $\chi = 20.10^{-6}$, mais l'aimantation spontanée de l'ordre de 0,4 pour les gros grains, commence à diminuer rapidement autour de $d = 100\,\mu$ pour devenir insensible autour de $d = 1\,\mu$. Il paraît difficile d'échapper à la conclusion que le ferromagnétisme ne se manifeste dans le plan normal à l'axe que si les dimensions du cristal dans ce plan sont suffisantes. Un cristal de 1 μ environ dans toutes les directions serait isotrope et présenterait le paramagnétisme de base à l'état pur. Ces propriétés très nettes des poudres de monocristaux n'ont pas encore permis d'interpréter les caractères si variables du ferromagnétisme des poudres de $Fe_2O_3\alpha$ d'origine chimique.

Une dernière question se pose : devons-nous attribuer le paramagnétisme de base à $Fe_2O_3\alpha$ et le ferromagnétisme superposé, qui reste toujours faible, à une impureté étrangère comme la magnétite rhomboédrique de L. Néel; ou bien devons-nous admettre que l'oxyde de composition stœchiométrique Fe_2O_3 présenterait déjà un ferromagnétisme spécifique ? Il est difficile d'être catégorique sur ce point. Mais il nous semble que les faits présentés dans cette étude sont plus favorables à la seconde hypothèse. Le déficit ou l'excès d'oxygène dans le réseau de Fe_2O_3 peuvent modifier profondément son ferromagnétisme, mais ce ferromagnétisme même préexiste à la modification du réseau.

1. Polymorphisme de l'oxyde ferrique.

L'oxyde ferrique Fe_2O_3 est une substance polymorphe dont on a signalé quatre formes cristallines de propriétés magnétiques variées :

La première est rhomboédrique du type *corindon.* Elle est, en général, très faiblement ferromagnétique. C'est la forme la plus fréquente et la plus stable, celle que présente l'espèce minéralogique hématite

ou fer oligiste. Par abréviation on la désigne couramment par le symbole $Fe_2O_3\alpha$.

La seconde est cubique du type *spinelle*. C'est un ferromagnétique fort comparable à la magnétite. Elle est instable; quand on la chauffe, elle se transforme irréversiblement en $Fe_2O_3\alpha$, mais à des températures variables suivant les échantillons. On la note $Fe_2O_3\gamma$.

La troisième est de nouveau rhomboédrique; ses paramètres sont très voisins de ceux de $Fe_2O_3\alpha$. Mais contrairement à cette espèce, c'est un ferromagnétique fort qui possède un point de Curie vers 220° C. Ce composé est instable; par recuit prolongé au-dessus de 700° C, il se transforme irréversiblement en $Fe_2O_3\alpha$. Il provient de la décomposition spontanée vers 650° C du ferrite de glucinium Fe_2O_3, 4 GlO [23]. L'existence de cette forme est contestée par A. Michel [33] qui la considère comme un mélange des $Fe_2O_3\alpha$ et γ.

La dernière forme semble hexagonale [34]. Elle est ferromagnétique, mais très instable, car elle perd déjà son ferromagnétisme à 100° C. On l'obtient en oxydant l'hydrate ferreux par l'eau oxygénée en milieu alcalin [16]. On a proposé de l'appeler $Fe_2O_3\delta$ [34].

Le présent Mémoire est consacré à l'étude des propriétés magnétiques de la forme rhomboédrique stable. Étant donnée la complexité des phénomènes d'aimantation présentés par $Fe_2O_3\alpha$ et l'absence de principes indiscutables groupant l'ensemble des propriétés, nous sommes obligés de consacrer une part importante de ce travail à un exposé purement descriptif. Les faits principaux y paraîtront souvent indépendants, mais il est nécessaire de les dégager de toute théorie pour pouvoir, plus tard, en chercher une explication générale.

Il semble, *a priori*, naturel d'interpréter les propriétés des poudres d'oxyde ferrique par celles des monocristaux et d'exposer tout d'abord les propriétés de ces derniers. Nous ne suivrons pas cet ordre logique pour les deux raisons suivantes :

a. L'oxyde ferrique présentant les propriétés magnétiques les plus simples n'est pas le monocristal, mais l'oxyde artificiel provenant de la déshydratation de la gœthite.

b. On ne parvient pas à expliquer les propriétés des poudres d'origine chimique par celles des monocristaux.

Insistons sur ce dernier point. Dans une poudre de grains monocristallins (*Cf.* § 10) de même dimension moyenne, les propriétés magnétiques sont à peu près définies par la taille des grains, mais il est essentiel pour cela qu'un même réseau occupe le volume entier du grain; on ne pourra l'affirmer en toute certitude que si le grain provient de la fragmentation d'un monocristal. Quand un oxyde ferrique artificiel se forme par voie chimique et que les molécules Fe_2O_3 s'associent progressivement à basse température, chaque grain peut être un groupe mâclé de monocristaux plus ou moins imparfaits et lacunaires; les tensions internes sont inconnues; des gaz adsorbés ou dissous (O_2, H_2O, NO_2, SO_2^-, ...) peuvent s'insérer dans le réseau, bref chacun de ces grains à structure indéterminée ne saurait être comparé à un monocristal. Sa taille n'est pas une variable essentielle et ses propriétés magnétiques sont imprévisibles. Il n'y a donc pas lieu de s'étonner qu'à taille de grains à peu près identique, les propriétés des poudres de Fe_2O_3 obtenues par voie chimique et celles des poudres provenant de la fragmentation d'un monocristal soient profondément différentes; nous les exposerons indépendamment.

Une première partie traitera des poudres à grains *polycristallins*, une seconde de celles à grains *monocristallins*; dans une dernière partie nous grouperons les essais d'interprétation.

2. **Notations.** — Nous aurons à utiliser couramment les constantes magnétiques habituelles des substances ferromagnétiques. Précisons, dès maintenant les notations adoptées :

H, h, champ magnétique appliqué en gauss. Dans nos expériences, le champ maximum fut de 6 500 gauss;

$\mathfrak{J}$, intensité d'aimantation (rapportée à 1 cm³);

σ, aimantation par gramme de substance magnétique (aimantation spécifique);

χ, coefficient d'aimantation ou susceptibilité spécifique;

χ_i, coefficient d'aimantation initial;

χ_h, coefficient d'aimantation vrai $\frac{d\sigma}{dH}$ pour le champ maximum 6 500 g (χ', courbe d'aller, χ'' courbe de retour);

χ_r, coefficient d'aimantation réversible;

σ_m, aimantation atteinte dans le champ maximum de 6 500 g;

σ_r, aimantation rémanente pour le champ maximum;

H_c, champ coercitif relatif au champ maximum;

d, diamètre moyen des grains de la poudre, en microns;

Θ° K, θ° C, points de Curie dans l'échelle absolue et dans l'échelle centigrade.

On remarquera que dans l'aimantation de $Fe_2O_3\alpha$, le champ démagnétisant est toujours négligeable devant le champ appliqué.

D'autre part, σ_2 et H_c dépendent du champ maximum, qui est relativement faible. Ces grandeurs croîtraient certainement si l'on pouvait atteindre 30 000 gauss comme dans les expériences de M[lle] J. Roquet [38].

I. — Poudres de $Fe_2O_3\alpha$, à grains polycristallins.

3. **L'oxyde ferrique rhomboédrique paramagnétique.** — Il existe deux hydrates ferriques cristallisés de constitution $Fe_2O_3H_2O$, tous les deux orthorhombiques, existant aussi bien comme espèces naturelles qu'en microcristaux synthétiques. La gœthite, de couleur jaune en poudre fine, fournit, par déshydratation $Fe_2O_3\alpha$, la lépidocrocite qui est rouge $Fe_2O_3\gamma$.

Nous nous occuperons ici de l'oxyde dérivé de la gœthite qui représente la variété de $Fe_2O_3\alpha$ de propriétés magnétiques les plus simples.

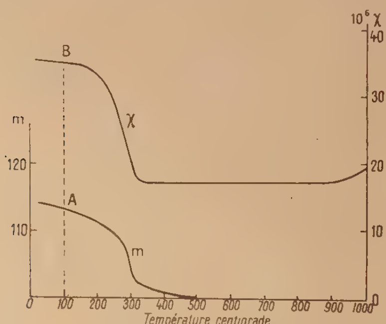


Fig. 1. — Déshydratation de la gœthite (Fe_2O_3, H_2O) et recuit à l'air de $Fe_2O_3\alpha$ dérivé.

m, masse de substance après recuit à la température considérée, pour 100 mg de Fe_2O_3 final; χ, coefficient d'aimantation de la dite substance.

La figure 1 représente la marche de la déshydratation et le recuit de l'oxyde dérivé. La substance est chauffée progressivement de 50 en 50° dans l'intervalle 100-500° C et de 100 en 100° entre 500 et 1000° C. A chaque température (100, 150, etc.) la substance est maintenue 30 mn, refroidie, pesée et mesurée magnétiquement. On désigne par *m* sa masse rapportée à 100 mg de Fe_2O_3 final et par χ son coefficient d'aimantation mesuré à la balance de Curie. A chaque température correspond donc un couple de points A, B. Le lieu de A définit la déshydratation, le lieu de B la variation de χ concomitante. Le phénomène magnétique suit exactement la déshydratation, comportement très simple et d'ailleurs exceptionnel qu'on ne retrouve pas chez les hydroxydes colloïdaux. A 400° C, on voit que toute l'eau est pratiquement partie; χ a atteint sa valeur minimum $18 . 10^{-6}$ et ne varie plus par recuit jusqu'à 1000° C. Choisissons un échantillon d'oxyde, par exemple celui recuit à 500° C et précisons ses propriétés.

1° C'est une poudre rouge extrêmement fine dont nous avons tout d'abord déterminé la loi d'aimantation [36]. Elle est rigoureusement rectiligne (*fig.* 2); à la précision près de nos mesures les points d'aller et de retour sont sur la même droite. Le coefficient d'aimantation correspondant est de l'ordre de $\chi = 18 . 10^{-6}$.

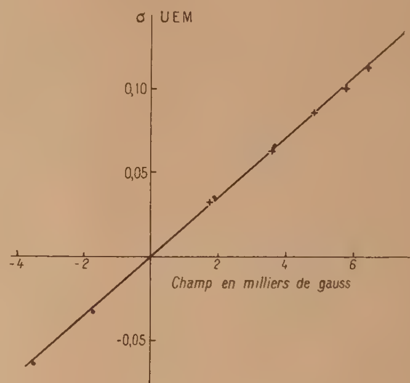


Fig. 2. — Loi d'aimantation de $Fe_2O_3\alpha$ paramagnétique.
+ mesures par champs croissants.
● mesures par champs décroissants.

2° Par une expérience spéciale avec une balance de torsion sensible, nous avons vérifié que l'oxyde soumis à un champ de 6 500 gauss ne conserve aucun moment magnétique permanent.

3° L'oxyde est placé dans un champ magnétique d'une centaine de gauss et l'on fait croître sa température de 20 à 750° C. Son moment magnétique reste constant, comme le montre la figure 3*a* qui

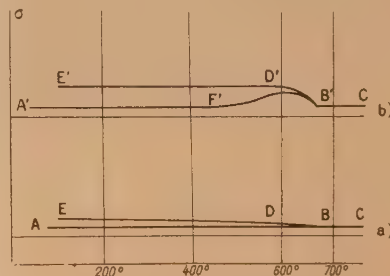


Fig. 3. — Courbes thermomagnétiques de $Fe_2O_3\alpha$.
a. Non recuit. *Paramagnétisme.*
b. Recuit à 1000° C. *Le ferromagnétisme apparaît.*

reproduit la courbe thermomagnétique enregistrée. Sur le trajet d'aller ABC le passage par 675° n'est accusé par aucune inflexion. Une série de mesures effectuées de — 196° (azote liquide) à 20° C n'a montré de même aucune variation du moment magnétique.

4° Par refroidissement dans le champ constant (*fig.* 3 *a*, trajet CBDE) la courbe de retour se détache en B de la courbe d'aller et le moment magnétique croît jusqu'à la température ordinaire. Nous avons vérifié qu'en E, la substance avait acquis un moment permanent. L'oxyde se comporte donc comme un paramagnétique à susceptibilité indépendante de la température tant qu'il n'atteint pas 700° environ. Au-dessus un ferromagnétisme faible commence à apparaître et devient de plus en plus net quand on élève la température de recuit et qu'on augmente la durée de ce recuit.

5° On a chauffé l'oxyde à 1000° pendant 1 h dans l'oxygène pour éviter toute réduction possible. La loi d'aimantation est restée rectiligne, et l'hystérèse est restée inappréciable. Le coefficient d'aimantation a peu varié : $10^6 \chi = 19$. Mais la courbe thermomagnétique présente maintenant une particularité caractéristique des formes microcristallines de $Fe_2O_3\alpha$ (*fig.* 3 *b*). Vers 500° (F′) le moment croît, passe par un maximum et subit une chute brusque qui le ramène à sa valeur de départ vers 675°. Au retour, le moment reste constant après la remontée 675° et nous avons vérifié que la substance possède en E′ un moment permanent. Cette discontinuité du moment en B′ est un véritable point de Curie. L'oxyde $Fe_2O_3\alpha$ par recuit est devenu ferromagnétique et cette température $\theta = 675°$ C est caractéristique de cette espèce.

4. Le ferromagnétisme de $Fe_2O_3\alpha$. — Il est rare que cette phase paramagnétique puisse être observée, soit que la température de formation de l'oxyde soit trop élevée, soit qu'une structure secondaire instable précède la formation de $Fe_2O_3\alpha$ normal.

Le ferromagnétisme se manifeste alors par une courbe de première aimantation non rectiligne, tantôt tournant sa concavité vers le bas pour les champs élevés (*fig.* 8, 9, 10, 11) et tantôt tournant cette concavité vers le haut dans tout le domaine des champs parcourus (*fig.* 4). La courbe de retour accuse une hystérèse plus ou moins importante. Le ferromagnétisme disparaît à la température fixe de 675° C pour tous les échantillons. C'est C. Berndt [5] qui a tracé le premier cycle d'hystérèse. Honda et Soné [6] ont rencontré la discontinuité de 675°, mais l'ont attribuée à une impureté; c'est H. Forestier [17] qui a montré qu'elle était spécifique de $Fe_2O_3\alpha$.

Nous montrerons d'abord la complexité des phénomènes sur un exemple typique que nous traiterons en détail. Nous situerons ensuite les divers cas rencontrés par rapport à cet exemple.

1° Le nitrate ferrique cristallisé, que l'on peut avoir très pur et absolument exempt de fer ferreux, fond à basse température dans son eau de cristallisation, perd de l'eau et de l'acide azotique et donne avant 300° un oxyde ferrique dont la structure aux rayons X n'a pas encore été précisée, mais qui est probablement la variété rhomboédrique. Cet oxyde forme une masse compacte présentant de belles surfaces réfléchissantes au contact des parois de la coupelle, miroirs comparables à des faces d'hématites (fer spéculaire). Cette masse pulvérisée, tamisée, broyée et lévigée fournit des fractions à grains moyennement identiques qui ont toutes donné la même courbe d'aimantation (*fig.* 4, courbe 1). Malgré la température très basse de préparation, l'oxyde présente une forte hystérèse et, en particulier, un champ coercitif de 1250 gauss environ. Le broyage est sans influence, parce qu'il brise les groupes de cristaux, mais n'atteint pas les cristaux eux-mêmes.

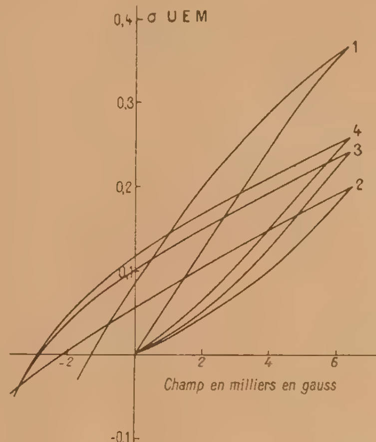


Fig. 4. — Oxyde ferrique dérivé du nitrate. Courbes d'aimantation. Influence du recuit dans l'air à 1000° C

2° Un recuit par températures croissantes diminue tout d'abord les propriétés magnétiques comme L. Blanc [13, 15] l'a remarqué autrefois, mais tend à augmenter le champ coercitif. Pour une température non précisée, la courbe d'aimantation devient stationnaire, après quoi les propriétés magnétiques augmentent lentement par recuit et semblent tendre vers une limite. Le champ coercitif va constamment en croissant. Le tableau ci-dessous précise cette évolution.

3° Nous avons tracé, sur la figure 4 à titre d'exemple, les courbes 2 et 3 correspondant aux oxydes recuits à 1000° C respectivement 15 mn et 4 h. Ces courbes sont à peu près semblables comme les courbes intermédiaires non tracées. Le recuit amène un accroissement régulier des ordonnées qui conduit à la courbe limite 3 quand la durée du recuit devient très longue. On remarquera la valeur constante de χ_l sur la courbe de retour à partir de 400°

TABLEAU I.

Recuit.			$10^6\chi_l$					
Tempér.	Durée en mm.	$10^6\chi_i$.	aller.	retour.	σ_m.	σ_r.	H_c.	Observations.
2-300°	60′	62	36	26	0,372	0,085	1270	Courbe 1 (*fig.* 4)
400	60.......	53	29	22	0,300	0,093	1300	
600	30.......	34	30	20	0,257	0,069	1575	
1000	15.......	20	41	21	0,202	0,052	2150	Courbe 2 (*fig.* 4)
1000	60.......	20	41	20	0,226	0,079	2500	
1000	240.......	20	42	19	0,239	0,094	2700	Courbe 3 (*fig.* 4)

$10^6\chi_l \neq 20$. Nous reviendrons longuement sur ce point. Nous parlerons plus loin de la courbe 4.

4° Les courbes thermomagnétiques de ces divers oxydes sont tout à fait semblables à celles de la figure 13. Le maximum est beaucoup plus accusé que sur la figure 3 *b* pour un même champ inducteur; ce phénomène semble lié à l'importance du champ coercitif, comme nous le verrons dans un paragraphe spécial.

Le point de Curie se place toujours à la même température : $\theta = 675°$ C, qui est une constante de $Fe_2O_3\alpha$.

5. Classification des divers types d'oxydes d'après leur origine et leur histoire. — A la lumière de ces deux exemples, nous allons situer les diverses variétés d'oxydes ferriques rhomboédriques d'après leur mode de préparation.

1° Les sels ferriques oxygénés à acides volatils se décomposent à température convenable en laissant un résidu de $Fe_2O_3\alpha$. Les trois principaux sels à considérer sont le nitrate, le sulfate et l'alun ferri-ammoniacal. Ces deux derniers sels ont une température de décomposition très supérieure à celle du nitrate et l'oxyde obtenu est automatiquement porté vers 700° si l'on veut que la décomposition soit complète. Il a des propriétés semblables pour ces deux sels ($\sigma_m \neq 0{,}35$, $H_c = 1000$ à 1500 gauss). Son hystérèse est donc considérable dès sa formation.
Par recuit à 1000° dans l'air ces constantes évoluent peu contrairement à ce qui se passe pour l'oxyde du nitrate. Au bout de 3 h on a trouvé ($H_c = 1800$ gauss). Le champ coercitif augmente toujours par recuit.

2° Les hydroxydes colloïdaux précipités des solutions de sels (chlorure, nitrate, sulfate) par les bases (NaOH, KOH, NH_4OH), puis lavés et séchés, sont complètement déshydratés avant 400° C; mais l'oxyde obtenu a des propriétés toutes différentes de celui fourni par la gœthite ($10^6\chi_l \neq 200$ au lieu de 20). L'instabilité de cet oxyde se manifeste par un dégagement de chaleur au cours de sa transformation en $Fe_2O_3\alpha$ et dans les cas favorables par son incandescence. Un léger recuit vers 700 à 800° a conduit aux constantes suivantes pour un échantillon particulier :

$$10^6\chi_i = 19{,}6,\quad 10^6\chi_l = 18{,}5,\quad \sigma_m = 0{,}126,$$
$$\sigma_r = 0{,}005,\quad H_c = 230.$$

L'hystérèse est très légère. Cet oxyde s'apparente à la variété de la gœthite et s'écarte beaucoup des variétés dérivées des sels oxygénés.
Un recuit prolongé à 1000-1100° conduit à des propriétés complexes insuffisamment étudiées, dont les ions alcalins restant peuvent être responsables.

3° Les variétés de l'oxyde ferrique cubique se transforment à des températures variables en $Fe_2O_3\alpha$. Mais lorsque ces oxydes sont dérivés de substances ayant séjourné longuement avec des bases, il apparaît par recuit vers 1000° C des ferromagnétiques nouveaux insuffisamment étudiés. Les oxydes $Fe_2O_3\alpha$ dérivés sont donc à écarter.

4° Enfin des sels ferreux (SO_4Fe par exemple) par calcination à l'air ou dans l'oxygène, fournissent de l'oxyde rhomboédrique. Pour éviter la possibilité d'une trace de magnétite troublant par son ferromagnétisme les propriétés de $Fe_2O_3\alpha$, nous écartons les oxydes de cette origine.

Il résulte de cette discussion que pour étudier les propriétés de $Fe_2O_3\alpha$ sans qu'elles soient compliquées par les propriétés d'impuretés additionnelles, il faut avoir recours à l'oxyde dérivé d'une gœthite pure que l'on déshydrate ou d'un sel oxygéné que l'on décompose.

6. Susceptibilité réversible [41]. — De la complexité des courbes d'aimantation de la figure 4 et des nombreuses courbes semblables, ressort un fait constant qui doit attirer notre attention :

Le coefficient vrai d'aimantation à 6 500 gauss sur la courbe de retour est invariable et voisin de 20.10^{-6}.

Cette conclusion se dégage du Tableau I, où le premier oxyde de structure douteuse est à écarter; d'autre part, on pourra la vérifier sur toutes les courbes de ce Mémoire.
Ce résultat doit se rattacher à une propriété générale de $Fe_2O_3\alpha$ que nous allons chercher à préciser.

1° Utilisant l'oxyde ferrique dérivé du nitrate et

recuit 4 h dans l'air à 1000° C (*fig.* 4, courbe 3), nous avons construit les courbes de retour pour divers champs maximum.

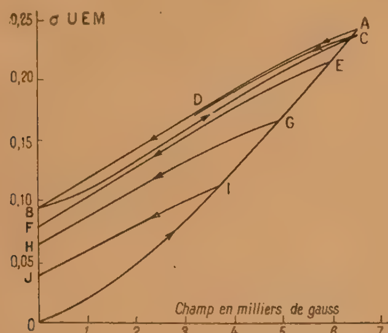


Fig. 5. — Courbes d'aimantation de $Fe_2O_3\alpha$. Parallélisme des trajets de retour.

Les résultats sont représentés figure 5. Voici la suite des opérations :

La poudre désaimantée est portée dans un champ de 6 500 gauss (point A), ramenée à zéro, portée à 6 500 gauss, etc. On décrit le trajet ABCD que l'on détermine par points. Le cycle se ferme pratiquement en D. Il est très aplati et presque rectiligne d'inclinaison 20.10^{-6}. On peut dire que le trajet AB est quasi réversible, aussi ne l'a-t-on parcouru qu'une fois pour les champs suivants. La poudre est agitée de façon à revenir à un moment nul, portée dans un champ plus faible E et ramenée à zéro, trajet EF, de même pour les champs successifs G, I. Il est frappant que les trajets de retour AB, EF, GH, IJ soient presque rectilignes et parallèles de direction moyenne $\chi = 20.10^{-6}$. Ce résultat suggère que le coefficient d'aimantation réversible doit être constant dans tout le domaine et précisément égal à 20.10^{-6}.

2° Rappelons la définition de ce coefficient (*fig.* 6).

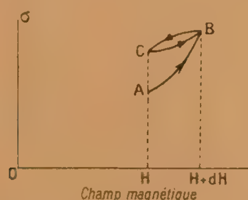


Fig. 6. — Définition du coefficient d'aimantation réversible.

Quand le champ H croît infiniment peu, le point (σ, H) passe par exemple de A en B. Si l'on ramène le champ à sa valeur initiale et qu'on le fasse osciller entre H et $H + dH$, le point représentatif finit par décrire un cycle fermé BC infiniment plat dont l'inclinaison $\chi_r = \frac{d\sigma}{dH}$ est, par définition, le coefficient d'aimantation réversible.

Étant donnée la petitesse des aimantations à mesurer dans le cas de $Fe_2O_3\alpha$, nous avons dû prendre comme intervalle dH un accroissement de 1000 gauss et nous avons déterminé χ_r sur la première ascendante pour trois substances :

a. $Fe_2O_3\alpha$ dérivé du nitrate et recuit 4 h à l'air à 1000°;

b. $Fe_2O_3\alpha$ dérivé du sulfate et recuit 4 h à l'air à 1000°;

c. Fe_2O_3 provenant de la décomposition du nitrate (200-300°).

Les résultats sont représentés sur la figure 7.

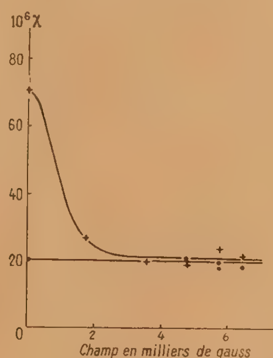


Fig. 7. — Constance du coefficient d'aimantation réversible.
● $Fe_2O_3\,\alpha$ dérivé du sulfate (2 séries de mesures).
× $Fe_2O_3\,\alpha$ dérivé du nitrate (1 série de mesures), recuits l'un et l'autre à 1000° C.

Les mesures sont très imprécises, car elles portent sur des différences fort petites. Une conclusion certaine se dégage pourtant des nombres obtenus.

Pour l'oxyde rhomboédrique dérivé du nitrate ou du sulfate, χ_r tend dans les champs élevés vers la valeur constante 20.10^{-6}; pour un oxyde instable dérivé du nitrate, nous avons trouvé, par exemple, un coefficient de l'ordre de 40.10^{-6}, ce qui montre bien que la valeur 20.10^{-6} de χ_r est spécifique de la forme rhomboédrique. Nous formulerons donc le principe suivant valable pour toutes nos mesures :

Le coefficient d'aimantation réversible de l'oxyde ferrique rhomboédrique a la valeur constante $\chi_r = 20.10^{-6}$ dès que le champ atteint quelques milliers de gauss. Cette valeur ne dépend ni de l'origine de l'oxyde, ni de son histoire.

Tout accroissement d'aimantation dσ correspondant à un accroissement de champ dH comporte donc une partie réversible χ_r dH qui est la même pour tous les oxydes et une partie irréversible qui

varie d'un oxyde à l'autre et dépend des structures secondaires. Nous verrons que pour les poudres à grains monocristallins cette partie irréversible est très faible dans les champs élevés : la courbe d'aimantation rectiligne et réversible a la pente prévue $\chi_r = 20.10^{-6}$. Pour les oxydes à grains polycristallins, la partie irréversible peut être fort importante sur la première ascendante, mais elle est toujours très petite sur la courbe de retour, d'où la pente observée voisine de χ_r.

7. **Présence d'ions ferreux dans le réseau de** $Fe_2O_3\alpha$. — Doit-on attribuer le ferromagnétisme de l'oxyde ferrique rhomboédrique à la présence d'ions ferreux dans son réseau ? L. Néel [40] s'appuyant sur les expériences de Snoëk admet cette hypothèse et a construit une théorie attribuant ce ferromagnétisme à une dispersion de magnétite dans $Fe_2O_3\alpha$ pur. Nous allons voir que les travaux de Sosman et Hostetter [8, 9, 10] démontrent la présence presque constante d'ions ferreux dans le réseau et le rôle important qu'ils jouent dans les propriétés magnétiques. En revanche, la conclusion que Snoëk a tirée de ses expériences [28] ne saurait être retenue et il existe certainement d'autres facteurs que les ions ferreux pour contribuer au ferromagnétisme de Fe_2O_3.

1° Le premier phénomène à considérer dans la formation d'ions ferreux est la tension de dissociation de Fe_2O_3. Voici ce qui résulte des expériences de Sosman et Hostetter [8] :

Quand $F_2O_3\alpha$ pur est soumis à une température de 1100°, sa tension de dissociation est de l'ordre du millimètre de mercure. Si l'on permet à l'oxygène de se dégager, l'oxyde magnétique libéré ne forme pas une phase nouvelle, mais reste dissous dans Fe_2O_3, en sorte que le système est bivariant. A température constante, la tension de dissociation change, on trouve qu'elle décroît rapidement avec la concentration en Fe_3O_4, qu'elle tombe, par exemple, à 0,2 mm quand la concentration est de 5 pour 100. Pour $Fe_2O_3\alpha$ pur, la courbe de tension quitte l'axe presque verticalement et sa valeur sur l'axe est très mal connue, mais il semble bien qu'à 1100° elle ne saurait dépasser quelques millimètres. Dès lors, comment pourrait-il y avoir formation de magnétite dans l'oxyde pur chauffé à l'air à 1100°, puisque la tension de l'oxygène dans l'air est 150 mm. Il faut nécessairement qu'intervienne un réducteur.

2° Un second facteur a été étudié par Sosman et Hostetter dans une deuxième série d'expériences [9]. Une certaine masse de Fe_2O_3 chauffée alternativement dans l'air, puis dans l'oxygène à 1100° prend, dans ce dernier gaz, un excès de masse de 1/10 000e par rapport à la masse prise dans l'air. Il est probable que pour une pression d'oxygène suffisante Fe_2O_3 adsorbe O_2, phénomène complémentaire de la dissociation qui consiste en départ d'oxygène quand la pression est assez faible. La constitution stœchiométrique Fe_2O_3 ne serait pratiquement jamais réalisée. Il y aurait toujours déficit ou excès d'oxygène suivant la pression de O_2 et la température. Les auteurs concluent : « La grande facilité de dissociation des premières portions de Fe_2O_3 explique ce fait que sur 75 échantillons naturels ou artificiels analysés dans ce laboratoire, un *seul* n'a pas présenté une quantité mesurable de fer ferreux. »

Comme au paragraphe précédent, nous remarquerons que la présence de FeO s'accorde mal avec la tension de dissociation. C'est un excès d'oxygène qu'on devrait trouver en l'absence de réducteur.

3° Puisque la présence de fer ferreux est expérimentalement certaine, les propriétés magnétiques sont-elles proportionnelles à la concentration en FeO ? Ce problème fait l'objet d'un troisième Mémoire [10]. Quand la concentration est inférieure à 0,1 pour 100 de FeO, on remplace le titrage chimique par un titrage électrométrique qui, suivant les auteurs, permet d'apprécier jusqu'à 0,01 pour 100 de FeO. Les mesures magnétiques, effectuées par pesée dans un champ hétérogène, n'ont qu'un sens qualitatif. On trouve que pour des quantités de FeO supérieures à 1 pour 100 (3 pour 100 de Fe_3O_4) le magnétisme correspond à peu près à FeO présent, mais au-dessous il est sans rapport avec la concentration en ions ferreux : des oxydes ayant même concentration (0,1 pour 100 de FeO) ont fourni des attractions variant dans le rapport de 1 à 10.

L'ensemble de ces mesures appelle quelques réserves. La sensibilité et la fidélité supposées par les auteurs semblent grandes. L'interprétation de la deuxième série d'expériences porte sur une différence de masse de 1/10 000e après chauffage à 1200°. La possibilité de doser dans Fe_2O_3 1/100e de FeO à quelques centièmes près laisse rêveur. On aimerait à voir ces expériences répétées avec contrôle magnétique rigoureux. En attendant, il faut retenir les conclusions générales du travail : présence fréquente d'ions ferreux (déficit d'oxygène) dans les oxydes recuits à l'air au-dessus de 1000°; excès d'oxygène pour ceux recuits à des températures semblables dans l'oxygène à la pression atmosphérique. Sauf pour les grandes concentrations en FeO (supérieures à 1 pour 100) les propriétés magnétiques restent imprévisibles. Voyons ce que l'expérience nous apprend à ce sujet.

8. **Propriétés magnétiques de** $Fe_2O_3\alpha$ **recuit dans l'oxygène**. — En 1931, Hüttig et Kittel [20] ayant chauffé un échantillon de Fe_2O_3 dans l'oxygène pendant 4 h, trouvèrent que le coefficient d'aimantation était passé de $22,8.10^{-6}$ à $57,6.10^{-6}$. Ils attribuèrent cette croissance à l'oxygène adsorbé. En 1937, Snoëk [28], partant d'un oxyde ferrique de

provenance et d'histoire inconnues, mesure son intensité d'aimantation à saturation $\mathfrak{I}_m = 4,65$ ($\sigma = 0,90$ avec une densité de 5,2) ([1]). Il le recuit longuement dans l'oxygène à 1000 puis à 1200°. $\mathfrak{I}_m$ baisse et finit par atteindre la valeur $\mathfrak{I}_m = 1$ ($\sigma = 0,19$) « nombre qui n'est pas éloigné, dit-il, de ce que l'on mesure pour une substance paramagnétique ordinaire dans les mêmes conditions ». Ce résultat a été interprété par L. Néel comme une preuve que les ions ferreux causent le ferromagnétisme de $Fe_2O_3\alpha$ et que leur oxydation amène sa disparition.

Mais les phénomènes ne sont pas si simples. Le résultat de Hüttig et Kittel, contraire à celui de Snoëk, le laisse tout au moins supposer. Nous avons donc repris ces essais sur des oxydes d'histoire connue et nous avons tracé les courbes complètes d'aimantation au lieu de mesurer une seule constante [42].

1° Un oxyde provenant de la calcination du sulfate ferrique à 800° C fournit la courbe d'aimantation 1 (*fig.* 8) avec $\sigma_m = 0,33$ et un champ coercitif

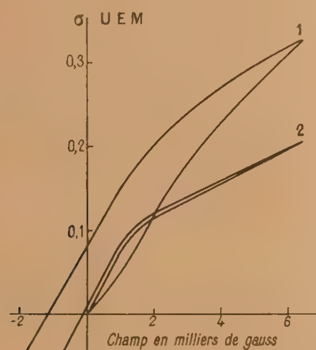


Fig. 8. — Oxyde ferrique dérivé du sulfate. Influence d'un recuit dans l'oxygène à 1100° C.

de 1000 gauss environ. On chauffe 1 h à 1000° et 2 h à 1100° dans l'oxygène à la pression atmosphérique. La valeur de σ_m baisse peu à peu jusqu'à 0,20 et s'y maintient après un chauffage d'une heure à 1200° C. *C'est précisément le résultat de Snoëk.* Mais la courbe d'aimantation tracée montre que le ferromagnétisme subsiste (*fig.* 8, courbe 2). L'hystérèse est considérablement réduite. Le champ coercitif est tombé à une centaine de gauss. Au delà de 2 000 g, la courbe d'aimantation est pratiquement rectiligne et réversible de pente $\chi_l = 19,7 \cdot 10^{-6}$, conformément à ce que nous avons dit sur la susceptibilité réversible.

L'oxydation a réduit l'hystérèse, mais n'a pas fait disparaître le ferromagnétisme.

([1]) Ce nombre est beaucoup plus élevé que les valeurs courantes qui ne dépassent pas 0,5. Il est possible que cet oxyde contînt de la magnétite libre.

2° Dans un deuxième essai, nous avons chauffé, dans l'oxygène à 1100° pendant 2 h, l'oxyde dérivé du nitrate qui a fourni la courbe 3 (*fig.* 4). L'évolution de cet oxyde par chauffage à 1000° dans l'air a fait passer la courbe d'aimantation progressivement de la forme 2 à la forme 3 où elle s'est fixée. Le chauffage à 1100° la porte à la forme 4 comme si la présence d'oxygène était sans influence. L'évolution observée par chauffage dans l'air s'est poursuivie, l'hystérèse et l'aimantation maximum ont continué à croître, résultat tout à fait contraire au précédent. On a pensé que la structure granuleuse de l'oxyde n'était pas favorable à la pénétration de l'oxygène, on l'a donc pulvérisé.

3° Le broyage au mortier d'agate a été poussé aussi loin que possible. L'oxyde primitivement granuleux et noir est devenu rouge violacé. Ses propriétés magnétiques ont considérablement diminué : σ_m est tombé à 0,15 U. E. M., H_c est passé de 3 000 à 1300 gauss (*fig.* 9, courbe 5). Cet oxyde fut alors

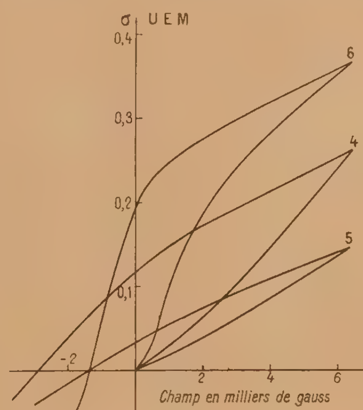


Fig. 9. — Oxyde ferrique dérivé du nitrate. Suite de l'évolution de la figure 4. L'oxyde est broyé (courbe n° 5), puis recuit dans l'oxygène à 1100° C (courbe n° 6).

chauffé 2 h à 1100° dans l'oxygène. Accroissement énorme des propriétés magnétiques : la courbe d'aimantation passe de la forme 5 à la forme 6. Le coefficient d'aimantation initial passe de 20 à $100 \cdot 10^{-6}$. *C'est le résultat de Hüttig et Kittel.* Les causes en sont probablement multiples : disparition des déformations permanentes causées par le broyage et accroissement de taille des cristaux; adsorption d'oxygène facilitée par la finesse de la poudre.

4° Enfin, nous avons soumis un oxyde dérivé du nitrate à basse température (400°) fournissant une courbe d'aimantation analogue à 1 (*fig.* 4), à un chauffage de 2 h à 1100° dans l'oxygène. Nous avons

retrouvé sensiblement la même courbe 3 que dans l'air.

Comme conclusion, nous voyons que le recuit dans l'oxygène peut amener aussi bien une croissance qu'une décroissance des propriétés magnétiques. Dans aucun cas, il ne fait disparaître le ferromagnétisme. Il semble que l'excès comme le déficit d'oxygène dans le réseau de $Fe_2O_3\alpha$ exalte ce ferromagnétisme. Mais cette question n'est pas résolue. Elle exige des expériences soignées qui restent à faire.

9. **Influence du broyage.** — La diminution des propriétés magnétiques par simple broyage, passage de la courbe 4 à la courbe 5 (*fig.* 9), est un phénomène important que nous allons étudier sur des poudres à grains monocristallins.

Nous l'avons observé sur tous les oxydes chauffés plusieurs heures à 1000° et nous l'attribuons à la fragmentation des cristaux.

Au contraire, la pulvérisation d'un oxyde préparé à basse température (calcination du nitrate à 400°) n'amène aucune variation des propriétés magnétiques, parce que les monocristaux sont trop petits pour être atteints par la pulvérisation.

On pourrait aussi penser attribuer cette diminution à l'oxydation du fer ferreux, mais alors on ne comprendrait pas qu'un chauffage de 2 h dans l'oxygène à 1100° ne produise pas d'oxydation (passage de la courbe 3 à la courbe 4, *fig.* 4) et qu'un broyage poussé dans l'air à la température ordinaire en produise une importante (passage de la courbe 4 à la courbe 5, *fig.* 9). Nous ne croyons pas que dans le cas actuel, cette dernière explication doive être retenue.

II. — **Monocristal d'hématite. Poudres de monocristaux.**

On ne possède que des monocristaux naturels de $Fe_2O_3\alpha$ qui soient assez gros pour permettre une mesure magnétique sur un individu unique. Les valeurs absolues des aimantations dans un champ donné sont variables, l'existence et l'étendue de l'hystérèse changent d'un cristal à l'autre. Rien ne prouve que dans bien des cas la présence d'un peu de magnétite libre n'ait pas compliqué les phénomènes, car les auteurs n'ont pas déterminé les points de Curie de leurs échantillons [2, 4, 7]. Il semble que les nombres les plus faibles offrent le plus de garantie. Nous nous limiterons pour cette raison aux résultats de T. Townsend Smith [7].

10. **Monocristal d'hématite.** — On sait que ce cristal dérive d'un rhomboèdre primitif de faces culminantes 86° environ. L'axe ternaire est de révolution pour les propriétés magnétiques. Voici d'ailleurs comment l'auteur résume ces propriétés :

1° La symétrie de l'hématite comporte, au point de vue magnétique, un axe de symétrie avec un plan perpendiculaire dans lequel la susceptibilité est indépendante de l'orientation.

2° Dans ce plan principal l'hématite est ferromagnétique et présente de l'hystérèse. L'intensité d'aimantation est faible et n'approche pas de la saturation dans des champs de 4 000 *gauss*.

3° Parallèlement à l'axe les spécimens de beaucoup de localités différentes sont paramagnétiques, mais quelques échantillons de l'île d'Elbe présentent une forte hystérèse comme Westmann [2] l'a trouvé également, en travaillant dans des champs faibles avec une hématite de Kragerö. Dans tous les cas, toutefois, et pour l'intervalle des champs utilisés, l'intensité d'aimantation suivant l'axe est *beaucoup plus faible* que celle dans le plan principal.

4° Pour les directions intermédiaires, l'aimantation n'est plus dirigée suivant le champ et pour certaines directions le couple exercé sur la matière est relativement grand. La composante parallèle au champ est maximum ou minimum pour des orientations à 90° l'une de l'autre. La composante normale au champ n'a pas été mesurée.

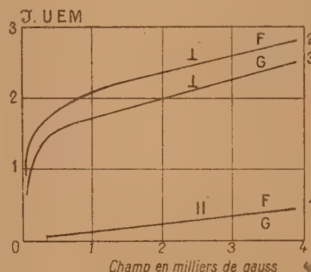


Fig. 10. — Aimantation d'un monocristal d'hématite suivant l'axe (||) et normalement à l'axe (⊥). D'après Townsend Smith [7].
Ce sont les valeurs de l'intensité d'aimantation qui sont portées en ordonnée. Pour avoir σ, diviser par 5,2.

Nous reproduisons (*fig.* 10) les courbes de première aimantation suivant les directions principales, dans le cas le plus simple du paramagnétisme suivant l'axe.

La droite 1 représente précisément cette loi linéaire d'aimantation suivant l'axe pour deux cristaux particuliers G et F. Elle correspond à un coefficient d'aimantation $\chi = 21.10^{-6}$ sensiblement identique au coefficient d'aimantation réversible des formes de $Fe_2O_3\alpha$ à grains polycristallins.

Les courbes 2 et 3 sont les lois d'aimantation pour ces deux cristaux dans le plan normal à l'axe. Elles sont à peu près rectilignes entre 1000

et 4 000 gauss et de pente $\chi = 40.10^{-6}$. Comme il y a hystérésis, le coefficient sur la courbe de retour est plus faible, mais nous ignorons sa valeur. La droite 2 prolongée fournirait dans un champ de 6 500 gauss, $\sigma_m = 0{,}65$.

La première ascendante des oxydes à grains polycristallins peut avoir une forme bien différente (cf. *fig.* 4). χ croît constamment jusqu'à 6 500 gauss et σ_m est beaucoup plus petit ($\sigma_m \neq 0{,}2$ à 0,3). Quelquefois pourtant le maximum de χ est atteint dès l'origine et l'on se rapproche de la forme 2. A noter, par exemple, l'analogie pour la courbe 2 (*fig.* 8).

11. **Fragmentation du réseau** [36]. — Les propriétés magnétiques des poudres obtenues par fragmentation de monocristaux sont fort curieuses et permettent d'interpréter divers résultats. On est parti soit de cristaux naturels de grande taille, soit de petits cristaux synthétiques formés dans le borax fondu. Dans tous les cas, on a vérifié par enregistrement thermomagnétique que la substance de départ ne contenait pas de magnétite libre. Les monocristaux ont été pulvérisés, tamisés, lévigés dans l'alcool de façon à obtenir des fractions à grains moyennement identiques. La taille moyenne d'un grain d'une fraction donnée a été déterminée au microscope.

Il y a lieu d'insister sur le point suivant : jusqu'à 10 μ les poudres sont d'un beau noir; le grain est de toute évidence un fragment détaché du monocristal. Le microscope montre ses arêtes vives et il n'y a pas de raison pour que la structure réticulaire intérieure ne soit pas identique à celle du monocristal. Il y a bien eu fragmentation, non *broyage* et l'oxydation du fer ferreux intérieur, s'il en existe, ne saurait être invoquée. La variation des propriétés magnétiques jusqu'à 10 μ ne peut donc être attribuée qu'à la diminution de taille des monocristaux. Au-dessous de 10 μ, la poudre devient violacée, puis d'un beau rouge vif pour 1 à 2 μ. Les grains ne se maintiennent plus distincts au séchage, mais tendent à former des amas confus. Il faut un *broyage* poussé pour aboutir à ces dimensions et rien ne prouve, *a priori*, que le réseau n'a pas été déformé, qu'une couche isotrope n'a pas recouvert les grains, que les ions ferreux présumés n'ont pas été partiellement oxydés. Un diagramme X des poudres les plus fines donne les raies de $Fe_2O_3\alpha$ très nettes, mais naturellement très élargies. La couche isotrope ne peut donc occuper qu'une petite fraction du grain. Il est possible que de nouvelles causes interviennent pour produire les variations magnétiques dans ces dimensions, mais il n'y a pas de raison pour que la cause principale ne reste pas la fragmentation du réseau.

Ayant donc réalisé des poudres de monocristaux de $Fe_2O_3\alpha$ telles que les grains d'une poudre donnée soient tous de même dimension moyenne *d*, on a construit la courbe d'aimantation de chaque échantillon et l'on a pu suivre l'influence de *d* sur les propriétés magnétiques de ces poudres.

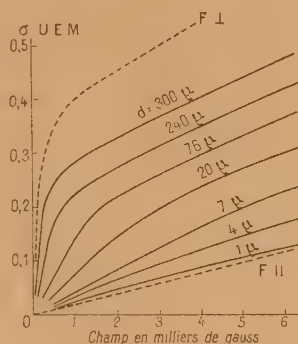


Fig. 11. — Poudres de monocristaux de $Fe_2O_3\alpha$. Influence du diamètre *d* des grains. *Champs croissants.* Les courbes en pointillé représentent l'aimantation du cristal d'hématite F suivant l'axe (||) et normalement à l'axe (⊥).

Les courbes de première aimantation forment le réseau de la figure 11 sur laquelle on a tracé, en pointillé, les courbes 1 et 2 de Townsend Smith. L'influence de *d* est considérable. Quand le grain est suffisamment gros, la première ascendante est proche de la courbe 2 de T. Smith (ferromagnétisme dans le plan normal à l'axe); elle s'abaisse quand *d* diminue, devient de plus en plus rectiligne et finit par se confondre avec la droite 1 de T. Smith (paramagnétisme suivant l'axe). Cette insertion du réseau entre les lois d'aimantation suivant les directions principales est très frappante et doit exprimer un caractère essentiel du ferromagnétisme de $Fe_2O_3\alpha$.

Voici quelques chiffres : la susceptibilité spécifique initiale χ_i décroît rapidement avec *d*. Le coefficient $10^6\,\chi_i$ qui est de l'ordre de 1000 à 1 500 pour des grains de 300 μ taillés dans des lamelles d'hématites synthétiques, tombe à 25 ou 30 pour une poudre de grains de l'ordre de 1 μ.

On n'observe aucune saturation dans un champ de 6 500 gauss. La courbe d'aimantation dans les champs forts monte régulièrement avec une pente presque constante de l'ordre de $\chi'_l = 25.10^{-6}$. A 6 500 gauss, l'aimantation maximum atteinte pour des grains de 300 μ ne dépasse pas 0,5 U.E.M. Elle s'abaisse à 0,13 pour des grains de 1 μ.

Le réseau des courbes d'aimantation par champs décroissants est tracé sur la figure 12. Le trajet de retour, au début, se détache fort peu de la courbe d'aller. Sa pente, indépendante de la taille des grains et de l'origine de la poudre, a en moyenne la valeur $\chi''_l = 20.10^{-6}$. Ce résultat est remarquable, nous retrouvons la susceptibilité spécifique réversible de $Fe_2O_3\alpha$ étudiée au paragraphe 6.

Comme le trajet dans les champs forts est presque réversible pour ces poudres à grains monocristallins, χ'_l et χ''_l sont très proches, mais c'est χ''_l qui doit se rapprocher le plus du coefficient d'aimantation réversible.

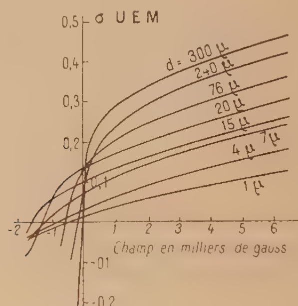


Fig. 12. — Poudres de monocristaux de $Fe_2O_3\,\alpha$. Influence du diamètre *d* des grains *Champs décroissants. Hystérèse.*

Dans les champs faibles, la courbe de retour est très différente de la courbe d'aller. La poudre présente, en général, une forte hystérèse qui dépend également de la taille de ses grains. L'aimantation rémanente σ_r et le champ coercitif H_c croissent d'abord quand la taille des grains diminue, passent par un maximum et deviennent ensuite de plus en plus faibles quand on s'approche des grains les plus fins. Le champ coercitif de l'ordre de 100 à 200 gauss pour des grains de 300 μ s'élève progressivement à mesure que *d* diminue et atteint son maximum, 1800 *gauss*, pour des grains de 5 à 10 μ. La décroissance est ensuite abrupte et les valeurs trouvées sont irrégulières. Pour des particules de l'ordre de 1 à 2 μ, nous avons observé des nombres variant de 400 à 1500 gauss. Il est possible que pour ces grains très fins la fragmentation du réseau n'intervienne pas seule, comme nous l'avons exposé plus haut.

De tout cela il résulte que le caractère ferromagnétique des poudres de monocristaux de $Fe_2O_3\alpha$ s'atténue à mesure que les grains deviennent de plus en plus fins et qu'à la limite on aboutirait à un oxyde pamaragnétique comme celui étudié dans le paragraphe 2. Ceci s'explique si le ferromagnétisme dans le plan normal à l'axe est d'autant plus faible que les dimensions moyennes du cristal dans ce plan sont plus petites et si l'on admet qu'il disparaît pour des dimensions suffisamment réduites. Malheureusement, on ne voit pas comment cette hypothèse pourrait s'insérer dans notre représentation actuelle du ferromagnétisme.

12. **Comparaison des deux types de poudres.** — Peut-on ramener les propriétés magnétiques des poudres d'origine chimique à celles des poudres de grains monocristallins ?

Il existe d'abord deux constantes communes à toutes les structures de $Fe_2O_3\alpha$, valables pour les monocristaux macroscopiques et pour tous les types de poudres, c'est la coefficient d'aimantation réversible dans les champs élevés, qui est constant et voisin de $\chi_r = 20.10^{-6}$ et le point de Curie ferromagnétique $\theta = 675°$ C. Les autres propriétés qui mettent en jeu l'aimantation irréversible sont profondément différentes. La première ascendante de la courbe 2 (*fig.* 4) n'a aucun rapport avec l'une quelconque des courbes du réseau de la figure 11. Le champ coercitif de 3 000 gauss de la courbe 3 (*fig.* 3) dépasse largement les 1800 gauss qui marquent le champ coercitif maximum des poudres de monocristaux. D'une façon générale, la taille des éléments monocristallins n'explique pas les propriétés des poudres d'origine chimique. D'autres facteurs tels que l'imperfection de l'édifice réticulaire, les tensions internes, les gaz adsorbés, spécialement O_2 peuvent intervenir. Mais nous ne savons rien de certain à ce sujet.

III. — Essais d'interprétation.

Nous voudrions dans cette dernière partie insister sur les propriétés dont on possède une explication chez les autres ferromagnétiques et chercher jusqu'à quel point de telles propriétés peuvent être considérées comme interprétées chez l'oxyde ferrique rhomboédrique.

13. **Influence des dimensions des grains.** — *a. Aimantation spontanée.* — La loi d'aimantation d'une poudre de monocristaux dans des champs assez forts pour qu'il y ait réversibilité s'écrit

$$\sigma = \sigma_0 + \chi H,$$

où $\chi = 20.10^{-6}$ est une constante spécifique de $Fe_2O_3\alpha$ et indépendante en particulier des dimensions des grains, tandis que σ_0 l'aimantation spontanée en dépend énormément. Cette grandeur de l'ordre de 0,4 pour des grains de quelques centaines de microns s'annule pour des grains de l'ordre de 1 μ. La valeur critique à partir de laquelle elle commence à varier rapidement est comprise entre 50 et 100 μ [29]. Ce phénomène est un aspect du ferromagnétisme de $Fe_2O_3\alpha$. Cela résulte du fait que cette variation est régulière et que le réseau des courbes d'aimantation admet comme limite supérieure la loi d'aimantation de l'hématite normalement à l'axe, comme limite inférieure la loi d'aimantation suivant l'axe; une semblable coïncidence ne saurait être fortuite et attribuée à l'oxydation du fer ferreux présumé (*Cf.* § 11). Aucune explication satisfaisante de ce phénomène n'a encore été proposée.

b. Champ coercitif. — Cette grandeur dépend aussi des dimensions des grains. Là nous avons un phénomène analogue que L. Néel et ses élèves ont étudié sur des poudres métalliques [39]. A partir d'une dimension critique, le champ coercitif croît quand la taille des grains diminue. Une poudre de fer en grains de quelques centièmes de microns atteint un champ coercitif de 1000 gauss [40].

D'autre part, Ch. Guillaud [35] pour des alliages Mn-Bi a trouvé des champs coercitifs variant approximativement en raison inverse du diamètre des grains et atteignant la valeur énorme de 12 000 gauss pour un diamètre de 3,3 μ.

L'explication est la suivante : le processus habituel de désaimantation par déplacement des parois qui séparent les domaines élémentaires ne peut plus jouer quand les grains ont un diamètre de même ordre que l'épaisseur des parois. Les spins sont alors tous parallèles dans l'étendue d'un grain et la désaimantation exige leur retournement, ce qui nécessite un champ beaucoup plus fort que le champ coercitif habituel.

Un phénomène analogue se présente pour les poudres de monocristaux d'hématite quand les grains atteignent la dimension critique de 50 à 100 μ; le champ coercitif qui vaut alors quelques centaines de gauss, commence à croître et atteint 1700 gauss pour des grains d'une dizaine de microns. Au delà nous avons observé, dans certains cas, une décroissance de H_c, mais le phénomène est irrégulier et demande confirmation.

Dans les poudres à grains polycristallins d'origine chimique d'autres facteurs que la taille des monocristaux élémentaires interviennent pour déterminer le champ coercitif comme le montrent les faits suivants :

1° L'existence d'un oxyde $Fe_2O_3\alpha$ rigoureusement paramagnétique, donc sans champ coercitif, quoique en grains très inférieurs à 1 μ (§ 2);

2° L'augmentation du champ coercitif par recuit (§ 3), quoique les grains ne puissent que grossir par ce processus;

3° La diminution du champ coercitif par broyage (§ 9), malgré la diminution nécessaire de la taille des grains;

4° La valeur absolue du champ coercitif, qui a atteint dans nos expériences jusqu'à 3 000 gauss.

M[lle] J. Roquet [38] a trouvé, d'autre part, qu'un champ de 7 600 gauss était nécessaire pour faire disparaître l'aimantation permanente d'un échantillon d'oxyde soumis à un champ inducteur de 32 000 gauss. Mais cette valeur n'est pas le champ coercitif qui est nécessairement plus faible. Elle s'accorde très bien avec un champ coercitif de 3 à 4 000 gauss.

L'interprétation de ces faits est encore prématurée.

14. **Aimantation à chaud. Hystérèse de température. Thermorémanence** [31, 33]. — Si l'on chauffe un échantillon de $Fe_2O_3\alpha$ dans un champ fixe d'une centaine de gauss, la courbe thermomagnétique $\sigma(T)$ obtenue présente l'une des formes de la figure 13 [31]. En général, σ reste à peu près constant jusqu'à 500° C, puis se met à croître d'une façon plus ou moins abrupte, passe par un maximum vers 630°, puis décroît brusquement à 675°. Cette température est un véritable point de Curie. La substance perd alors son ferromagnétisme et présente, pour les températures supérieures, un paramagnétisme constant [22] $\chi = 19{,}7 . 10^{-6}$.

Chez certains échantillons, le maximum n'apparaît pas (*fig.* 13 *c*). La courbe de retour se détache

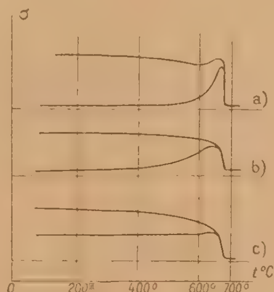


Fig. 13. — Courbes thermomagnétiques de $Fe_2O_3\alpha$. *Formes diverses.*

de la courbe d'aller peu au-dessous du point de Curie; un moment magnétique permanent est acquis et l'aimantation reste à peu près constante jusqu'à la température ordinaire. Dans quelques cas, σ subit une légère diminution après le maximum (*fig.* 13 *a*). L'existence d'un moment permanent acquis tout le long de la courbe d'aller et non pas seulement après passage par le point de Curie est bien mis en évidence par les expériences d'Esmaïl-Béguy (*fig.* 14) [31].



Fig. 14. — Thermorémanence de $Fe_2O_3\alpha$.

Ayant effectué le trajet AB arrêtons-nous au point B et faisons décroître la température en maintenant le champ constant, nous décrivons la droite BC réversible. Au retour en B, σ reprend sa marche

ascendante et la nouvelle courbe BD poursuit AB.

Le moment permanent est indépendant de l'application progressive du champ. Si, par exemple, on chauffe en champ nul jusqu'en F et qu'à cette température on applique brusquement le champ, σ monte instantanément en G et la courbe de refroidissement suivant GK montre que le moment acquis est bien permanent.

2° L'allure des variations de σ avec T sur la courbe d'aller rappelle tout à fait les résultats obtenus pour les aciers. Les courbes de Hopkinson sont classiques [1]. Nous reproduisons (*fig.* 15) le

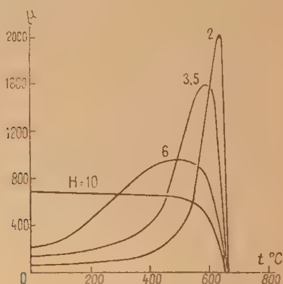


Fig. 15. — Courbes thermomagnétiques d'un acier au tungstène D'après Wills [3].

graphique de R. L. Wills [3] fournissant la perméabilité μ à champ constant en fonction de la température pour un acier au tungstène. Ces courbes représentent aussi $\mathcal{B}$ à un facteur constant $\frac{1}{H}$ près, donc $\mathcal{I}$ qui lui est pratiquement identique et nous pouvons les considérer comme fournissant $\sigma(T)$ en valeur relative. Dans les champs faibles de l'ordre de 2 gauss, σ passe par un maximum très accusé au voisinage du point de Curie. A mesure que le champ augmente, ce maximum baisse et s'étale. Il disparaît pour une dizaine de gauss. L'analogie des courbes thermomagnétiques de $Fe_2O_3\alpha$ (*fig.* 13) et du réseau de Wills est très remarquable et l'on peut croire qu'une augmentation suffisante du champ appliqué ferait passer la courbe d'aller de la forme *a* à la forme *c*. La théorie suivante due à L. Néel [41] permet d'en comprendre la cause.

3° La loi d'aimantation du fer dans les champs faibles, étudiée expérimentalement par Lord Rayleigh en 1887, puis fondée théoriquement et précisée par L. Néel [37] s'écrit

$$\sigma = \sigma_s\left(k_1\frac{h}{H_c} + k_2\frac{h^2}{H_c^2}\right),$$

où k_1 et k_2 sont deux constantes numériques variables avec les échantillons et de l'ordre de quelques dixièmes; σ_s et H_c sont respectivement la saturation absolue et le champ coercitif à la température T. Cette relation n'est valable que si le champ appliqué h est petit devant H_c. Elle représente le lieu des sommets des cycles symétriques.

Voyons tout d'abord comment cette loi d'aimantation permet de concevoir une courbe thermomagnétique d'aller croissant avec la température [41]. Nous partons de la température ordinaire. Le champ appliqué h restera *constant* pendant toute l'expérience. Le champ H_c est par hypothèse *grand* par rapport à h. Faisons croître T; σ_s et H_c diminuent, ces deux grandeurs s'annulant au point de Curie. Mais H_c diminue beaucoup plus vite que σ_s en sorte que $\frac{\sigma_s}{H_c}$ et surtout $\frac{\sigma_s}{H_c^2}$ sont des fonctions *croissantes* de T. Dans un champ appliqué h petit devant H_c, σ doit croître avec T. Telle est l'origine de la partie montante de la courbe thermomagnétique.

Puis quand H_c en diminuant est devenu beaucoup plus petit que h, la relation de Néel cesse d'être exacte, mais σ est alors de l'ordre de σ_s et *diminue* comme cette grandeur. Il existe donc une température pour laquelle σ est *maximum*, c'est à peu près celle pour laquelle le champ coercitif devient égal au champ appliqué h.

Supposons maintenant que H_c soit comparable à la température ordinaire au champ appliqué h, σ ne présentera plus de maximum, mais restera constant avec T.

Dans tous les cas, à 675° C, σ décroîtra brusquement; la substance perdra son ferromagnétisme et deviendra paramagnétique. On sait que cette température est un véritable point de Curie.

La transformation des courbes de Wills avec le champ appliqué (*fig.* 15) est conforme à cette explication en admettant un champ coercitif de l'ordre de 10 gauss pour l'acier au tungstène utilisé. Les trois types de courbes d'aller de la figure 13 se comprennent également dans cette théorie, mais aucune expérience systématique sur l'influence du champ n'a encore été faite. Que peut-on prévoir pour les courbes de retour ? Dans la substance vierge, les domaines élémentaires de Weiss sont aimantés dans toutes les directions et donnent un moment nul dans un champ nul. Dans le champ h, les déplacements de parois, puis les rotations, créent, suivant le champ, un moment appréciable qui croît avec la température pour H_c grand devant h. Comme un domaine retourné dans le sens du champ conserve son orientation par refroidissement dans le même champ, le moment acquis à une certaine température reste permanent quand on revient à la température ordinaire. C'est bien ce que montrent les expériences d'Esmaïl (*fig.* 14). Ceci se produit en particulier si l'on atteint le point de Curie, mais ce n'est pas nécessaire.

Signalons quelques faits que L. Néel interprète comme confirmant cette explication :

a. H. Forestier [25] a trouvé que la courbe thermomagnétique d'aller ne présente un maximum que si les grains sont plus petits que 0,07 mm, ce serait la taille pour laquelle le champ coercitif serait de l'ordre du champ appliqué. Comme H_c croît quand les grains deviennent plus petits, le maximum s'accuserait avec la finesse des grains.

b. A. Michel [27] et [33] a trouvé, qu'après un recuit de 6 h à 1300° le maximum disparaît. Mais à 1300° la tension de dissociation devient suffisante pour faire apparaître des quantités notables de magnétite et l'interprétation semble bien délicate.

c. H. Forestier [25] a montré qu'un cristal d'hématite présente une thermorémanence prononcée quand le champ est dirigé suivant l'axe ternaire, et n'en présente pas, au contraire, quand le champ est dirigé normalement à l'axe, ce qui semble très paradoxal, puisque le cristal est paramagnétique suivant l'axe. L. Néel en donne une explication, mais le fait lui-même demande confirmation, car J. Kœnigsberger [21] trouve un résultat contraire. Il a montré, en 1932, que dans un champ très faible de 0,4 gauss *dirigé perpendiculairement à l'axe principal* la thermorémanence est considérable et atteint la moitié de l'aimantation à saturation.

On se demande si le champ extérieur est bien le même dans les deux expériences de Forestier. Il est en effet nécessaire d'appliquer suivant l'axe un champ beaucoup plus fort que normalement à l'axe pour avoir une déviation comparable dans les deux cas; ne serait-ce pas la cause des différences de thermorémanence ? La question reste pendante.

4° Disons enfin quelques mots du domaine paramagnétique au-dessus de 675° C. En 1932, Mlle Serres [22] a trouvé sur deux échantillons entre 700 et 750° un coefficient d'aimantation indépendant de la température $\chi = 19{,}7.10^{-6}$. Ayant soupçonné que ce nombre pouvait dépendre de la préparation de l'oxyde, nous avons repris les mesures sur une vingtaine d'échantillons d'origines très différentes [30]. Nous avons retrouvé invariablement la même valeur.

En 1937, K. Endo [32] a étudié la susceptibilité dans un domaine plus étendu (700-1100° C). Il trouve une légère influence de la température exprimable par une loi de Weiss : $\chi(T + 3727) = 0{,}085$, qui donne, par exemple, $\chi = 18.10^{-6}$ à 725° C. Si cette loi thermique était vraie dans tout l'intervalle des températures elle fournirait à 20° C exactement $\chi = 20.10^{-6}$ valeur identique à celle de Mlle Serres et à la *susceptibilité réversible* que nous avons attribuée à $Fe_2O_3\alpha$ à la température ordinaire. Cette coïncidence est évidemment favorable à l'hypothèse que le ferromagnétisme de l'oxyde rhomboédrique est superposé à un paramagnétisme de base régi par une loi unique à toute température.

15. **Point de transition.** — A la température de 675° C la disparition du ferromagnétisme s'accompagne de deux anomalies importantes dont nous allons dire quelques mots.

G. Chaudron et H. Forestier [12, 17] en étudiant au dilatomètre de Chevenard, l'allongement en fonction de la température de bâtonnets d'oxyde ferrique aggloméré par pression, ont trouvé, vers 675°, une anomalie de dilatation rigoureusement réversible, qui révèle une discontinuité des coefficients de dilatation. Le phénomène s'étale sur un certain intervalle de température; il est tout à fait semblable à celui que présente la magnétite et son amplitude est sensiblement la même dans les deux cas. Si l'on se rappelle la différence considérable entre les propriétés magnétiques des deux substances, l'égale importance de l'anomalie dilatométrique est paradoxale comme les auteurs le font remarquer.

A cette même température [14, 19] $Fe_2O_3\alpha$ présente une anomalie de chaleur spécifique, son amplitude est encore comparable à l'anomalie habituelle des ferromagnétiques courants.

En résumé, l'oxyde ferrique rhomboédrique à 675° présente les trois phénomènes suivants :

a. Disparition du ferromagnétisme;

b. Discontinuité des coefficients de dilatation;

c. Discontinuité de la chaleur spécifique.

Ce sont les caractères d'un point de transition et les trois discontinuités sont liées à une transformation de second ordre de $Fe_2O_3\alpha$, si toutefois nous leur supposons une même origine. La difficulté à laquelle se heurte cette hypothèse est la disproportion entre les phénomènes magnétiques qui restent très faibles par rapport aux ferromagnétiques courants (aimantation spontanée de 0,5 U.E.M. au lieu de 100 pour Fe_3O_4) et les anomalies de dilatation et de chaleur spécifique qui sont de même ordre que pour le fer ou le nickel. L. Néel suppose deux origines distinctes à ces discontinuités et il imagine un mécanisme expliquant pourquoi elles se produisent à la même température. Nous allons exposer l'essentiel de sa théorie.

16. **Théorie de Néel.** — L'existence dans les champs élevés d'une susceptibilité réversible constante et l'aspect du réseau des courbes d'aimantation de la figure 11 relatif à une poudre de fragments cristallins de taille variable, suggèrent que le ferromagnétisme est dû à une impureté et que la masse de $Fe_2O_3\alpha$ apporte seulement le paramagnétisme sous-jacent de coefficient d'aimantation $\chi = 20.10^{-6}$. L'aimantation dans les champs forts qui est de la forme $\sigma = \sigma_0 + \chi H$ comporterait une aimantation spontanée σ_0 variable avec l'échantillon, due à l'impureté et une aimantation paramagnétique χH qui serait la contribution propre de $Fe_2O_3\alpha$.

Telle est l'hypothèse précisée par L. Néel pour rendre compte de l'ensemble des propriétés de l'oxyde rhomboédrique. Pour lui, $Fe_2O_3\alpha$ pur est antiferromagnétique et responsable dans l'oxyde courant des propriétés suivantes :

1° A haute température, du paramagnétisme variable mis en évidence par K. Endo et régi par la loi de Weiss : $\chi(T + 3725) = 0{,}085$;

2° A basse température, du paramagnétisme sous-jacent : $\chi = 20.10^{-6}$;

3° Des anomalies de dilatation et de chaleur spécifique, se traduisant par une discontinuité de ces grandeurs au point de transition $t = 675°$ C.

L'oxyde courant contient, outre $Fe_2O_3\alpha$ une impureté que L. Néel suppose être la magnétite. Mais l'anisotropie considérable du ferromagnétisme des monocristaux d'hématite et le point de Curie $\theta = 675°$ C ne permettent pas de supposer que cette magnétite est sous forme cubique. L. Néel fait l'hypothèse hardie qu'elle est sous forme rhomboédrique et que ses cristaux sont orientés par rapport au réseau de $Fe_2O_3\alpha$.

La magnétite rhomboédrique massive est inconnue, mais il est vraisemblable d'admettre son existence comme phase de transition. On sait en effet depuis longtemps que si des cristaux de magnétite croissent sur de l'oligiste, la face d'accolement est toujours une face a^1 des deux espèces (normale à l'axe ternaire) et l'orientation des deux cristaux autour de l'axe commun est telle que les éléments de symétrie ternaire coïncident. Les atomes d'oxygène de la magnétite sont précisément disposés dans des plans a^1 aux nœuds d'un pavage hexagonal compact. La distance de deux proches voisins est $l' = 2{,}97$ Å. La disposition des atomes d'oxygène de l'hématite est identique avec une distance $l'' = 2{,}90$ Å pour deux proches voisins. Il est naturel d'admettre que l'accolement se fait par un plan commun d'atomes d'oxygène avec une distance l, intermédiaire entre l' et l''.

Du côté hématite la dilatation dans le plan des O, accompagnée d'une contraction dans la direction perpendiculaire, ne change pas le caractère rhomboédrique du réseau, qui est seulement déformé et qui revient au réseau normal après quelques plans réticulaires. Du côté magnétite, la dilatation dans le plan des O s'accompagne d'une contraction dans la direction de l'axe ternaire qui transforme la maille cubique en maille rhomboédrique, avec de fortes tensions internes. La déformation s'atténue à mesure qu'on s'éloigne du plan d'accolement et à distance convenable on revient à la magnétite cubique.

Cette phase de transition que constitue la magnétite rhomboédrique doit prendre naissance identiquement dans les cristaux d'oxyde ferrique ordinaire qui contiennent du fer ferreux et où de la magnétite se sépare. Elle doit se développer sous forme de plaquettes minces de façon à réduire au minimum l'énergie de déformation élastique. Mais, étant donnée la dilution, on peut admettre que, dans ces plaquettes, le réseau cubique normal n'est jamais atteint, en sorte qu'un cristal d'oxyde ferrique courant serait une dispersion de plaquettes de magnétite rhomboédrique dans une matrice rhomboédrique de $Fe_2O_3\alpha$, avec coïncidence des axes ternaires et des éléments de symétrie normaux à ces axes. Cette structure hypothétique permet d'expliquer une partie des propriétés.

1° La magnétite rhomboédrique sera ferromagnétique comme la magnétite cubique, puisque la coordination des atomes ne change pas et que les distances ferromagnétiques seront, à très peu près, les mêmes dans les deux cas. Si les aimantations spontanées sont également de même ordre, une concentration de 1/100e environ expliquera l'aimantation spontanée de l'oxyde ferrique courant (0,5 U. E. M.).

2° Cette substance doit être anisotrope. L'axe qui est perpendiculaire au plan des plaquettes sera de difficile aimantation. La distribution isotrope des plaquettes dans le plan normal à l'axe, entraînera l'isotropie magnétique dans ce plan. Toute direction parallèle au plan des plaquettes sera de facile aimantation. Ce sont précisément les propriétés du cristal d'hématite dont les directions cristallographiques coïncident avec celles des inclusions de magnétite.

3° L'état d'extrême division de l'impureté expliquera l'hystérèse accentuée et le grand champ coercitif.

4° C'est une coïncidence étonnante que le point de transition d'antiferromagnétisme de $Fe_2O_3\alpha$ et le point de Curie de la magnétite rhomboédrique soient à la même température 675° C, alors qu'on s'attendrait à les trouver indépendants. L. Néel montre que la structure proposée explique cette coïncidence.

D'autres propriétés n'entrent pas dans ce cadre, en particulier l'évolution de la loi d'aimantation d'une poudre quand les grains deviennent de plus en plus petits (diminution régulière de l'aimantation spontanée, augmentation du champ coercitif suivie d'une diminution). Nous ne croyons pas que ces phénomènes soient secondaires comme le pense L. Néel. Nous avons montré qu'ils ne peuvent tenir ni à l'insuffisance du champ appliqué, ni à l'oxydation de l'impureté ferreuse. Nous pensons qu'ils représentent, au contraire, un aspect essentiel du ferromagnétisme de $Fe_2O_3\alpha$, qu'il faudra d'abord expliquer pour comprendre ce ferromagnétisme.

L'ingénieuse théorie de L. Néel postule d'ailleurs la présence de fer ferreux dans tout oxyde ferrique

ferromagnétique et cette affirmation est certainement trop générale. Les expériences de Snoëk ne prouvent rien de semblable comme nous l'avons démontré au paragraphe 8. Le recuit prolongé dans l'oxygène à 1100° qui doit oxyder totalement le fer ferreux ne fait jamais disparaître le ferromagnétisme. Tantôt il l'atténue, tantôt il l'exalte. De plus, il existe des conditions de formation de Fe_2O_3 qui excluent la présence de fer ferreux. Un nitrate ferrique bien cristallisé, décomposé à basse température, ne peut pas contenir de fer ferreux; après recuit dans l'oxygène à la pression atmosphérique dans des conditions où la tension de dissociation est de l'ordre du centimètre de mercure, on ne conçoit pas davantage la formation de fer ferreux et pourtant le réseau des courbes de la figure 4 montre avec quelle intensité l'oxyde recuit présente les caractères du ferromagnétisme.

Le ferromagnétisme de $Fe_2O_3\alpha$ n'est donc pas lié à la présence de fer ferreux. Il nous semble nécessaire de le considérer comme une propriété spécifique de l'oxyde. Un déficit ou un excès d'oxygène par rapport à la composition stœchiométrique modifiera les caractères de ce ferromagnétisme, mais l'aimantation spontanée se produira même si la constitution est rigoureusement Fe_2O_3, à condition que les cristaux élémentaires ne soient pas trop petits : l'hypothèse est malheureusement assez vague, mais les faits à notre disposition ne permettent pas d'être plus catégorique.

Conclusion. — Les propriétés magnétiques essentielles de $Fe_2O_3\alpha$ peuvent se résumer comme il suit : elles sont la superposition d'un paramagnétisme de base variant avec la température suivant la loi de K. Endo :

$$\left.\begin{aligned}\chi(T+3727)&=0{,}085\\ \chi_{20^\circ C}&=20.10^{-6}\end{aligned}\right\} \qquad (1)$$

et d'un ferromagnétisme d'intensité variable, qui disparaît à $\theta = 675°$ C. En ce même point θ, se produisent simultanément des discontinuités du coefficient de dilatation et de la chaleur spécifique. Cette température est donc un point de transition d'une transformation de second ordre. Au-dessus de θ l'oxyde est paramagnétique pur; au-dessous paramagnétisme et ferromagnétisme sont superposés. Précisons leur caractère.

Dans les champs très élevés où l'aimantation est réversible, la superposition s'exprime par la loi simple :

$$\sigma = \sigma_0 + \chi H, \qquad (2)$$

où σ_0 est l'aimantation spontanée ferromagnétique et χH la contribution du paramagnétisme de Endo. L'aimantation spontanée dépend de la préparation et de l'histoire de l'oxyde, elle ne dépasse jamais 1 U. E. M. On sait par exemple préparer des oxydes de ferromagnétisme inappréciable à la température ordinaire ($\sigma_0 = 0$) et qui sont purement paramagnétiques de coefficient voisin de 20.10^{-6}. Mais tous deviennent ferromagnétiques par recuit à haute température et leur paramagnétisme pur est exceptionnel.

Pour les oxydes courants soumis à des *champs moyens*, l'aimantation comporte une partie irréversible; les trajets d'aller et de retour ne sont plus superposés; l'hystérèse peut être considérable et le champ coercitif atteint parfois 3 000 gauss. Pourtant, le paramagnétisme de Endo continue à se manifester par la valeur du coefficient d'aimantation réversible dans les champs supérieurs à quelques milliers de gauss. Ce coefficient est en effet constant et indépendant de l'origine et de l'histoire de l'échantillon. Sa valeur $\chi = 20.10^{-6}$ est identique à la susceptibilité paramagnétique, parce que la susceptibilité réversible ferromagnétique tend vers zéro dans les champs de cet ordre.

Les propriétés magnétiques des monocristaux de $Fe_2O_3\alpha$ apportent quelques données nouvelles. Ils sont rhomboédriques : paramagnétiques suivant l'axe ternaire, isotropes et ferromagnétiques dans le plan normal à cet axe. On retrouve comme coefficient du paramagnétisme suivant l'axe, la valeur habituelle $\chi = 20.10^{-6}$ et normalement à l'axe la loi (2) avec une aimantation spontanée de l'ordre de 0,5 U. E. M.

Si l'on pulvérise l'un de ces cristaux et qu'on fractionne les grains de façon à grouper ensemble les éléments monocristallins de même taille (diamètre d) on constate que les propriétés d'une poudre dépendent de d. La loi d'aimantation dans les champs forts reste la loi (2) avec $\chi = 20.10^{-6}$, mais l'aimantation spontanée de l'ordre de 0,4 pour les gros grains, commence à diminuer rapidement autour de $d = 100\ \mu$ pour devenir insensible autour de $d = 1\ \mu$. Il paraît difficile d'échapper à la conclusion que le ferromagnétisme ne se manifeste dans le plan normal à l'axe que si les dimensions du cristal dans ce plan sont suffisantes. Un cristal de 1 μ environ dans toutes les directions serait isotrope et présenterait le paramagnétisme de base à l'état pur. Ces propriétés très nettes des poudres de monocristaux n'ont pas encore permis d'interpréter les caractères si variables du ferromagnétisme des poudres de $Fe_2O_3\alpha$ d'origine chimique.

Une dernière question se pose : devons-nons attribuer le paramagnétisme de base à $Fe_2O_3\alpha$ et le ferromagnétisme superposé, qui reste toujours faible, à une impureté étrangère comme la magnétite rhomboédrique de L. Néel; ou bien devons-nous admettre que l'oxyde de composition stœchiométrique Fe_2O_3 présenterait déjà un ferromagnétisme spécifique ? Il est difficile d'être catégorique sur ce point. Mais il nous semble que les faits présentés dans cette étude sont plus favorables à la seconde hypothèse. Le déficit ou l'excès d'oxygène dans le

réseau de $Fe_2O_3\alpha$ peuvent modifier profondément son ferromagnétisme, mais ce ferromagnétisme même préexiste à la modification du réseau. Nous avons groupé dans cette conclusion les propriétés essentielles que devra interpréter toute théorie.

Remarque de M. Snoëk. — L'hystérèse dans les substances antiferromagnétiques est un phénomène presque général. Dans une note récente, j'ai indiqué comment les défauts de structure détruisent la cohérence, en produisant ainsi des domaines quasi indépendants, porteurs d'un moment permanent faible. Il faut probablement voir là l'origine des phénomènes observés.

Remarque de M. Forrer. — A l'appui de l'opinion de M. Snoëk, on peut remarquer que l'étude des distances ferromagnétiques et antiferromagnétiques dans les composés du fer et du manganèse montre que, dans le cas limite, une augmentation de distance de 0,1 Å suffit à transformer un anti en un ferromagnétisme. Dans certaines couches doubles perpendiculaires à l'axe de $Fe_2O_3\alpha$, la distance habituelle de 2,88 Å pourrait être augmentée de 0,1 Å par des impuretés et introduire ainsi un ferromagnétisme apparent, par défaut de compensation.

Remarque de M. Michel. — Je tiens, à propos du rapport de M. le Professeur Chevallier, à affirmer 'opinion qui a toujours été soutenue par MM. Chaudron, Bénard et moi-même [44], à savoir que Fe_2O_3 ne possède que deux formes allotropiques et deux seulement : la forme α rhomboédrique et la forme γ cubique.

En particulier :

1° Le produit obtenu par recuit vers 650° d'un mélange précipité de Fe_2O_3 et GlO n'est qu'un mélange de forme α et de cubique stabilisé par GlO [33]. Si le diagramme X ne montre que la forme α, c'est que la quantité de γ est faible, quoique l'essai de dissociation sous vide la mette nettement en évidence.

2° La variété hexagonale (?), dite δ [34], n'est que du cubique très fin, mélangé à du rhomboédrique.

3° Le fait que la déshydratation de la goethite conduise à des échantillons de Fe_2O_3 doués d'une très faible aimantation pourrait s'interpréter en considérant que la déshydratation pulvérise très finement les grains d'oxyde : on sait, en effet, que des ferromagnétiques très fins perdent, tout au moins dans les champs faibles, la plus grande partie de leur aimantation à des températures très inférieures au point de Curie ordinaire.

Je tiens à rappeler également le point suivant [44] : la calcination du sel ferrique (nitrate, sulfate) fait apparaître de petites quantités de forme γ. La présence de cette forme est affirmée par le fait que, en présence d'un stabilisant, comme l'alumine [45], il se forme du sesquioxyde cubique stabilisé.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] Hopkinson J. — *Phil. Trans.*, 1889, **180** A, 443.
[2] Westmann J. — *Diss. Upsala*, 1897.
[3] Wills R. L. — *Phil. Mag.*, 1900, **50**, 1.
[4] Kunz J. — *N. Jahrb. f. Min.*, 1907, **1**, 62.
[5] Berndt G. — *Ann. Physik*, 1908, **27**, 712.
[6] Honda K. et Soné T. — *Sc. Rep. Tohoku. Imp. Univ.*, 1914, **3**, 223.
[7] Townsend Smith T. — *Phys. Rev.*, (2), 1916, **8**, 721.
[8.9] Sosman R. B. et Hostetter J. C. — *J. of Amer. Chem. Soc.*, 1916, **38**, 807 et 1188.
[10.11] Sosman R. B. et Hostetter J. C. — *Trans. Amer. Inst. of mining eng.*, 1918, **58**, 409 et 434.
[12] Chaudron G. et Forestier H. — *C. R. Acad. Sc.*, 1924, **179**, 763.
[13] Blanc L. et Chaudron G. — *C. R. Acad. Sc.*, 1925, **180**, 289.
[14] Furnas X. — *Trans. Amer. Inst. Ch. Ing.*, 1926, **18**, 309.
[15] Blanc L. — *Thèse d'Université*, Paris, 1926.
[16] Chevallier R. — *C. R. Acad. Sc.*, 1927, **184**, 674.
[17] Forestier H. — *Thèse*, Paris, 1928.
[18] Huggett J. — *Thèse*, Paris, 1928.
[19] Roth W. A. et Bertram W. — *Z. Elektroch.*, 1929, **35**, 306.
[20] Hüttig G. F. et Kittel H. — *Z. an. allg. Ch.*, 1931, **199**, 129.
[21] Kœnigsberger J. — *Physik, Z.* 1932, **33**, 468 et 763.
[22] Serres Mlle A. — *Ann. Physique*, 1932, (10), **17**, 5.
[23] Forestier H. — *C. R. Acad. Sc.*, 1934, **199**, 720.
[24] Michel A. et Chaudron G. — *C. R. Acad. Sc.*, 1935, **200**, 2171.
[25] Forestier H. — *C. R. Acad. Sc.*, 1935, **201**, 45.
[26] Gottschalk V. — *Physics*, 1935, **6**, 127.
[27] Michel A. — *C. R. Acad. Sc.*, 1936, **202**, 1769.
[28] Snoëk J. L. — *Physica*, 1936, **3**, 463.
[29] Chevallier R. et Mathieu Mlle S. — *C. R. Acad. Sc.*, 1937, **204**, 854.
[30] Chevallier R. et Esmail-Béguy Z. — *Bull. Soc. Chim.*, (5), 1937, **4**, 1735.
[31] Esmail-Béguy Z. — *Thèse d'Université*, Nancy, 1937.
[32] Endo (K.). — *Sc. Rep. Tohoku Imp. Univ.*, 1937, **25**, 879.
[33] Michel A. — *Ann. Chim.*, 1937, **8**, p. 317; *Thèse*, Paris, 1937.
[34] Glemser O. et Gwinner E. — *Z. an. allg. Chem.*, 1939, **240**, 161; Résumé dans *Strukturbericht*, 1943, **7**, 104.
[35] Guillaud Ch. — *Thèse*, Strasbourg, 1943.
[36] Chevallier R. et Mathieu Mlle S. — *Ann. Physique*, (11), 1943, **18**, 258.
[37] Néel L. — *Cahiers de Physique*, 1942, n° 12 et 1943, n° 13, 18.
[38] Roquet Mlle J. — *C. R. Acad. Sc.*, 1947, **224**, 1418.
[39] Néel L. — *C. R. Acad. Sc.*, 1947, **224**, 1488 et 1550.
[40] Weil L. — *C. R. Acad. Sc.*, 1947, **225**, 229.
[41] Néel L. — *Ann. Physique*, (12), 1949, **4**, 249.
[42] Chevallier R. et Mathieu Mlle S., inédit.
[43] Chevallier R. et Cuny Mlle Y., inédit.
[44] Michel A., Chaudron G. et Bénard J. (rapport au présent Congrès).
[45] Pouillard E. — *Thèse*, Lille, 1949; *Ann. Chim.*, 1950, **16**, 164.

PROPRIÉTÉS DES COMPOSÉS FERROMAGNÉTIQUES NON MÉTALLIQUES

Par MM. ANDRÉ MICHEL, GEORGES CHAUDRON et JACQUES BÉNARD.

Sommaire. — A côté de l'intérêt qu'elle présente au point de vue de la connaissance des phénomènes magnétiques, l'étude des composés ferromagnétiques non métalliques revêt une grande importance du fait de leurs applications pratiques où interviennent, soit les propriétés physiques, soit les propriétés chimiques. La revue des caractères physicochimiques des dérivés ferromagnétiques du fer, du nickel, du cobalt et du chrome met en évidence le rôle primordial joué par les phénomènes de solubilité dans l'état solide.

La formation des solutions solides, quel que soit le mécanisme qui y préside (substitution, insertion, etc.) apporte des modifications profondes dans les propriétés : caractères magnétiques (loi de variation de l'aimantation en fonction de la température, point de Curie, moment de saturation, etc.) caractères structuraux (paramètres cristallins, intensité des rayons X diffractés, etc.) caractères, chimiques (réactions, stabilité, activité catalytique). L'étude approfondie des différents groupes de solutions solides dérivant des différents composés ferromagnétiques permet d'établir un répertoire exact des entités chimiques et de rejeter l'existence de « variétés nouvelles », de tel oxyde ou sulfure. L'examen critique des documents bibliographiques a été fait pour les oxydes, sulfures, nitrures et carbures de fer, les carbures et nitrures de nickel, les carbures de cobalt, le bioxyde et le tellurure de chrome.

Ce rapport se propose de faire le point des données acquises à ce jour dans le domaine des propriétés magnétiques et structurales des composés ferromagnétiques non métalliques. Comme d'autres rapports présentés, en particulier ceux de MM. Snoek, Guillaud et Chevallier, ont trait à quelques-uns de ces corps, il pourra sembler que certains d'entre eux ont été omis ou trop rapidement étudiés.

Le plan de ce rapport sera le suivant :

1° Propriétés des dérivés ferromagnétiques du fer :

— sesquioxydes,
— magnétite,
— ferrites,
— nitrures,
— carbures;

2° Propriétés des carbures et nitrures de nickel;

3° Propriétés des carbures de cobalt;

4° Propriétés du bioxyde et du tellurure de chrome.

Ces différentes parties seront très inégales en volume, car les composés du fer l'emportent de beaucoup en nombre et en intérêt sur ceux des autres métaux.

I. — Propriétés des composés ferromagnétiques du fer.

Parmi les dérivés du fer, une classe de composés apparaît douée d'une importance capitale tant du point de vue spéculatif que du point de vue application : c'est le groupe des oxydes.

A. **Les oxydes.** — On a pu assister pendant plusieurs années à un phénomène assez curieux à savoir la découverte répétée de « nouvelles variétés » d'oxydes de fer ferromagnétiques : c'est que les oxydes de fer savent cacher, d'une manière très subtile, leur véritable identité, soit en se masquant dans des solutions solides, soit en se dispersant en mélange avec d'autres oxydes. Cependant, dans tous les cas, un examen approfondi des faits a permis de trouver la véritable interprétation et ceci en ne faisant intervenir que les oxydes connus : FeO, Fe_3O_4, les deux formes du sesquioxyde Fe_2O_3 soit pur, soit en solution solide. Parmi ces oxydes, seuls Fe_3O_4, $Fe_2O_3\alpha$ et $Fe_2O_3\gamma$ sont ferromagnétiques et retiendront notre attention.

6° LE SESQUIOXYDE RHOMBOÉDRIQUE ET SES SOLUTIONS SOLIDES. — Le sesquioxyde rhomboédrique ou $Fe_2O_3\alpha$ étudié une première fois par Honda et Soné [1] a été classé parmi les ferromagnétiques à la suite des travaux de Chaudron et Forestier [2] qui, par analyse thermomagnétique et dilatométrique ont fixé à 675° son point de Curie : ces mêmes auteurs ont montré que, dans des mélanges, le sesquioxyde rhomboédrique pouvait être caractérisé par ses anomalies magnétique et dilatométrique.

Cet oxyde a suscité par la suite de nombreuses recherches tant dans le domaine ferromagné-

tique [3, 3 *bis*] que dans le domaine de paramagnétisme situé au-dessus de 675° [4]; d'autres études plus spéciales ont été consacrées aux propriétés des poudres d'hématite [5].

Le caractère dominant de cet oxyde est la faiblesse de son aimantation à saturation : 0,5 U.E.M. [6], ce qui a nécessité la mise sur pied d'hypothèse pour interpréter cette particularité [7].

Des recherches sur $Fe_2O_3\alpha$ je n'exposerai, avec quelques détails, que celles qui ont trait aux solutions solides qu'il contracte avec d'autres oxydes de structure voisine. Le tableau suivant résume les données acquises à ce jour :

Oxyde.	Mécanisme.	Solubilité.	Variations du point de Curie.	Références.
Al_2O_3	$Fe^{+3} \rightarrow Al^{+3}$	10 pour 100 mol.	De 675° à 611° C	[8, 9, 13, 13 *bis*]
Cr_2O_3	$Fe^{+3} \rightarrow Cr^{+3}$	Totale	De 675 à 0° C	[8, 9, 13, 13 *bss*]
Mn_2O_3	$Fe^{+3} \rightarrow Mn^{+3}$(?)	Très courte	?	[10, 11]
V_2O_3	$Fe^{+3} \rightarrow V^{+3}$ (?)	–	–	[12]
TiO_3Fe	$2\,Fe^{+3} \rightarrow Ti^{+4}Fe^{+2}$	33 pour 100 mol.	De 675° à 160°	[13, 13 *bis*]

Pour les solutions solides (Fe_2O_3, Al_2O_3) et (Fe_2O_3, Cr_2O_3) une anomalie dilatométrique accompagne le passage au point de Curie [8]. Les essais sur les solutions solides (Fe_2O_3, Mn_2O_3) et (Fe_2O_3, V_2O_3) sont très délicats, car il se produit des changements de valence : Mn^{+3} et V^{+3} passent à l'état Mn^{+4} et V^{+4} en réduisant le fer ferrique à l'état ferreux : il apparaît alors des magnétites substituées (*voir ci-dessous*).

Le cas de la solution solide Fe_2O_3, TiO_3Fe est aussi délicat à trancher. Deux mécanismes de substitution sont possibles :



$$Fe^{+3} \rightarrow Ti^{+3} \quad \text{ou} \quad 2\,Fe^{+3} \rightarrow Ti^{+4}\,Fe^{+2}$$

L'analyse chimique est impuissante à résoudre le problème car, en solution, il s'établit un équilibre :



$$Fe^{+3} + Ti^{+3} \rightleftharpoons Ti^{+4} + Fe^{+2}.$$

Nous pensons que le mécanisme $2\,Fe^{+3} \rightarrow Ti^{+4} + Fe^{+2}$ est à retenir car l'étude de TiO_3Fe a montré que :

1° La préparation peut se faire à partir d'un mélange de TiO_2 et Fe_2O_3 par réduction à une température où TiO_2 est incapable de se réduire (il faut 1000 à 1200° pour former Ti_2O_3).

2° Son réseau cristallin ne contient pas de Fe^{+3}, car il serait alors ferromagnétique comme l'est $FeCrO_3$ (solution solide à 50 pour 100 mol. Fe_2O_3, Cr_2O_3) or il ne l'est pas.

Dans toutes ces solutions solides, la structure rhomboédrique est conservée, les paramètres cristallins varient peu et les distances Fe^{+3}—Fe^{+3} de l'ordre de 2,88, 2,97 Å restent « efficaces » suivant la conception de Forrer [14]. Aucun renseignement n'existe sur la variation de l'aimantation à saturation de ces solutions solides, ni évidemment sur le moment du fer.

Un travail récent [150] a établi l'existence d'oxydes mixtes formés de Fe_2O_3 et de l'oxyde d'un métal des terres rares. Ces oxydes sont ferromagnétiques : leur structure n'est pas encore déterminée.

Pour le physicochimiste qui, par l'analyse thermomagnétique pratiquée dans des champs faibles, essaie de déterminer les constituants dans un mélange d'oxydes de fer, il n'est pas inutile de rappeler que les traitements thermiques modifient fortement l'aimantation du sesquioxyde rhomboédrique et ceci pour diverses raisons :

1° On observe que le recuit à des températures de plus en plus élevées (de 600 à 1300°) d'échantillons de sesquioxyde rhomboédrique fait disparaître le phénomène d'aimantation à chaud, puis augmente l'aimantation dans les champs faibles. Vers 1200°, commence la dissociation de Fe_2O_3 en Fe_3O_4 [58, 59, 3, 3 *bis*]. Huggett et Chaudron [58, 59] ont établi l'existence d'une courte solution solide Fe_2O_3-Fe_3O ; le point de Curie s'abaisse de 675 à 660°, mais il se pourrait que l'augmentation d'aimantation que l'on constate soit due à un grossissement des grains. L'existence de solution solide Fe_2O_3-Fe_3O_4 à teneur variable en Fe_3O_4 avec la température ayant été admise par certains auteurs [7] nous avons comparé le comportement de deux échantillons de $Fe_2O_3\alpha$ maintenus à 1250° pendant 2 h, l'un refroidi brutalement par trempe, l'autre ramené lentement à la température ordinaire : aucune différence n'a pu être décelée sur le cycle thermomagnétique.

2° Les précipités d'hydrate ferrique semblent contenir, à côté d'une masse microcristalline, de petites quantités de sesquioxyde cubique. En effet, lors d'un essai thermomagnétique, l'aimantation décroît continûment jusqu'à ce que l'oxyde cristatallise (vers 375°); cet oxyde ayant cristallisé dans le champ ne montrant pas, par la suite, d'aimantation à chaud [3, 3 *bis*].

3° Certains échantillons de sesquioxyde de fer qui paraissent être du $Fe_2O_3\alpha$ pur (point de Curie à 675°, diagramme X normal) sont doués d'une forte aimantation : ces oxydes sont, en réalité, des mélanges de $Fe_2O_3\alpha$ et de petites quantités de $Fe_2O_3\gamma$ stabilisé (*voir ci-dessous*) dont le point de Curie est proche de 675° et ne peut être décelé à l'analyse thermomagnétique [3, 3 *bis*]. L'aimantation revient à une valeur normale après un recuit prolongé vers 800°.

Quand on connaît la possibilité d'existence de tels mélanges et solutions solides, on comprend aisément

les descriptions fréquemment données de « nouveau sesquioxyde ferromagnétique » et les écarts enregistrés pour la susceptibilité magnétique des divers échantillons

2° La magnétite. — Au sujet de la magnétite, je retiendrai seulement quelques faits, laissant au Professeur Snoek le soin de discuter de ses propriétés magnétiques en relation avec sa structure.

a. Hilpert a mis en évidence, chimiquement, l'existence de deux espèces de magnétite [15] qui se distinguent par la facilité d'additionner ou non du chlore : on obtient dans le premier cas un composé (Fe_3O_4) Cl. Forrer [16] a montré que les magnétites qui ne peuvent fixer du chlore sont celles qui présentent, à basse température, une anomalie de susceptibilité magnétique (champs faibles) ou une discontinuité d'aimantation (champs forts) et ce fait a été interprété comme dû à la rupture d'une liaison entre deux atomes divalents situés à la distance de 3,64 Å.

Les anomalies magnétiques [17] ne sont pas les seules qui accompagnent ce point de transition situé vers 120° K : dans la même zone de température, se produisent des anomalies de chaleur spécifique, de paramètre cristallin, de conductibilité électronique [17 à 26]. Ces phénomènes pourraient être en relation avec l'existence, à basse température, d'une variété quadratique de la magnétite [52].

A la réaction d'addition du chlore, il faut rattacher la formation de magnétites bromées qu'on représenterait par la formule (Fe_3O_4) Br et $(Fe_3O_4)Br_3$ [27] : il semble donc bien que certaines magnétites soient aptes à fixer chimiquement d'une manière assez lâche d'ailleurs certains éléments. A cette propriété pourrait se rattacher un fait que nous avons observé, à savoir que la magnétite semble fixer à froid certaines molécules (MnO_4K par exemple). Dans ces réactions d'addition les caractéristiques physiques de la magnétite ne semblent pas varier.

L'anomalie de basse température se retrouve dans Fe_2O_3CoO [28]; il serait intéressant de confirmer que cette anomalie est liée à la possibilité d'augmentation de la valence du métal M^{+2} et de voir si ce ferrite montre des réactions d'addition.

b. La littérature mentionne l'existence d'une sulfomagnétite [29], mais comme le laissait supposer la formule Fe_2O_3, FeS qu'on lui attribuait, ce composé n'existe pas : la préparation indiquée conduit à la magnétite.

c. L'existence de magnétites hydratées a été également signalée [30, 31].

d. La magnétite tolérerait de légers écarts à la composition stœchiométrique [3, 24].

3° Les ferrites. — La première étude systématique des ferrites est due à Chaudron et Forestier [2] qui ont examiné les propriétés magnétiques, structurales et classé les ferrites en différents groupes. Cette étude est à la base de tous les développements ultérieurs de cette question si importante. Je n'entrerai pas dans le détail des relations qui lient les propriétés magnétiques et la répartition des cations entre les différents sites cristallographiques, relations qui feront l'objet d'autres rapports. Je tiens seulement à signaler quelques faits.

a. Les ferrites cubiques des métaux divalents [52, 53, 53 *bis*, 147]. — Ces ferrites tolèrent, comme le fait la magnétite, des écarts au rapport caractéristique $R = \frac{[M^{+2}]}{[Fe^{+3}]} = \frac{1}{2}$, mais ici point de Curie et paramètre cristallin indiquent cet écart [2, 3, 3 *bis*]. Le tableau suivant donne, pour quelques ferrites, les variations de propriétés quand R devient inférieur à $\frac{1}{2}$:

Ferrite.	Point de Curie.	Paramètre.	Solution solide limite. Teneur.	Point de Curie.	Paramètre.
Fe_2O_3MgO...	315°	8,37	10 % Fe_2O_3	400	8,40
Fe_2O_3NiO...	595	8,34	~10 % Fe_2O_3	560	8,35
Fe_2O_3CuO... (148-149)	480	8,45	~10 % Fe_2O_3	445	8,49

Si R est supérieur à $\frac{1}{2}$, une même variation existe : un excès de NiO abaisse, par exemple, le point de Curie de Fe_2O_3NiO à 580° [32], un excès de MgO élève jusqu'à 430° le point de Curie du ferrite de magnésium [32 *bis*]. L'existence de tels écarts à la composition Fe_2O_3MO expliquent les différences observées pour les points de Curie des divers échantillons.

b. Les ferrites alcalino-terreux. — On peut distinguer :

1° Les ferrites stables faiblement ferromagnétiques : Ba, Sr, Pb non cubiques, vraisemblablement hexagonaux. Leurs points de Curie sont respectivement situés à 445° (Ba), 460° (Sr), 430° (Pb). Les différences entre les points de Curie observés sont dues ici encore à la possibilité d'écart léger à la composition stoechiométrique Fe_2O_3MO. Ces trois ferrites présentent le phénomène d'aimantation à chaud [2, 3].

2° Les ferrites de Ca, Cd et Sn sont paramagnétiques, hexagonaux. L'évolution thermique des ferrites de Ca et de Cd est longtemps restée mystérieuse : voici l'énoncé des faits et leur interprétation [33]. La précipitation d'un sel ferrique et d'un sel de Ca (ou de Cd) dans les conditions habituelles de formation des ferrites, conduit à un mélange d'oxydes hydratés au nombre desquels se trouve γFe_2O_3, H_2O (lépidocrocite). Par chauffage,

l'hydrate γFe_2O_3, H_2O donne $Fe_2O_3\gamma$ ferromagnétique qui est stabilisé par l'oxyde MO et présente, de ce fait, un point de Curie à basse température, 150° par exemple [3, 3 *bis*]. Par recuit à température élevée, le ferrite se forme : Fe_2O_3, CaO ou Fe_2O_3, CdO, paramagnétique, qui, finalement, subsiste seul; cette interprétation s'accorde bien avec le fait que CaO est libre tant que le recuit vers 800° n'est pas intervenu.

Le ferrite d'étain Fe_2O_3, SnO se comporte de manière analogue : il a été mis en évidence [33] que la formation de γFe_2O_3, H_2O, donc l'apparition transitoire de $Fe_2O_3\gamma$ n'a pas lieu si la précipitation des hydrates se fait en l'absence d'eau.

3° Le ferrite de *Zn* se forme directement à partir des oxydes précipités sans qu'il n'y ait jamais apparition, même transitoire, de composé ferromagnétique. Il est du type spinelle, paramagnétique.

c. Les ferrites instables et hydrolysables. — Il serait indiqué de traiter ici, pour respecter un ordre rigoureux, des ferrites instables (Ag, Be, Hg) et hydrolysables (Na, K, etc.), mais il est plus logique de les étudier à la suite de l'examen des propriétés du sesquioxyde cubique, car cet oxyde apparaît transitoirement au cours de leur histoire.

4° Les magnétites substituées. — La substitution dans la magnétite, des cations par des cations de même valence, ou de valences différentes a donné lieu à de nombreux travaux [34, 3, 3 *bis*, 35 à 41, 42 *bis*].

a. Substitution par un ion monovalent. — La réduction de Fe_2O_3 imprégné d'une base monovalente (soude, potasse, etc.), le chauffage à l'abri de l'air de magnétite et d'oxyde monovalent (Li_2O) donne naissance à une « magnétite spéciale ». Avec la soude, par exemple, pour des teneurs croissantes, on note une diminution régulière du point de Curie de 575 à 535° et une augmentation de paramètre de 8,41 à 8,43 Å [3, 3 *bis*]. Le dosage de Fe^{+2} et Fe^{+3} conduit à un rapport $\frac{Fe^{+2}}{Fe^{+3}}$ inférieur à la valeur 0,5 qui caractérise Fe_3O_4.

On peut rendre compte des faits observés en admettant le mécanisme suivant : $2\,Fe^{+2} \rightarrow Fe^{+3}Na^{+1}$, ce qui conduit à noter la magnétite substituée par la formule



$$[Fe^{+3}_{2+x}\,Fe^{+2}_{1-2x}\,Na^{+1}_{x}]\,O_4^{-2}.$$

Cette substitution laisse intact le réseau d'oxygène, sauvegarde la neutralité électrique de l'édifice cristallin : de plus, le nombre des cations reste inchangé. On voit que la stabilité du réseau des ions électronégatifs que Bénard considère comme caractéristique des substitutions d'ions divalents dans la magnétite [35] se retrouve lorsque le substituant est monovalent.

Lorsque le substituant est Na^{+1}, K^{+1}, etc. ions à rayon important, la limite de substitution est rapidement atteinte ($x \sim 0{,}15$), mais dans le cas de Li^{+1} [42 à 42 *ter*] le mécanisme se poursuit jusqu'à disparition totale du Fe^{+2} ($x = 0{,}5$) et il apparaît un composé de formule :



$$[Fe^{+3}_{2,5}\,Na^{+1}_{0,5}]\,O_4^{-2} \qquad \text{soit} \quad Fe_5LiO_8$$

du type spinelle ($a = 8{,}31$) ferromagnétique ($\theta_c = 620°$).

b. Substitution par un ion divalent. — Bénard [35] a étudié très complètement la substitution des ions ferreux par des ions divalents : Co^{+2}, Ni^{+2}, Mg^{+2}, Mn^{+2}, Cu^{+2}. Sa substitution se fait facilement par action de l'oxyde MO sur la magnétite :

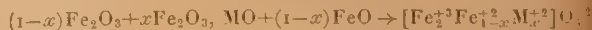


$$Fe_3O_4 + x\,MO \rightarrow [Fe^{+3}_{2}\,Fe^{+2}_{1-x}\,M^{+2}_{x}]\,O_4^{-2} + x\,FeO$$

les oxydes FeO et MO pouvant d'ailleurs réagir en même temps pour donner un protoxyde mixte. La substitution totale ou limitée suivant, semble-t-il, les dimensions de l'ion substituant, provoque une variation du point de Curie et une modification de paramètre cristallin. Le tableau suivant extrait de la thèse de Bénard [35] résume les résultats obtenus :

Composition de la magnétite substituée Fe_2O_3, MO pour 100.	Cobalt θ (°C).	Cobalt a (Å).	Nickel θ (°C).	Nickel a (Å).	Magnésium θ (°C).	Magnésium a (Å).	Cuivre θ (°C).
0...	570	8,38	570	8,38	570	8,38	570
10...	–	–	–	–	–	–	570
20...	–	–	–	–	555	–	–
25...	555	8,375	–	–	–	–	–
30...	–	–	–	–	–	–	560
40...	–	–	575	8,36	–	–	550
50...	540	8,37	–	–	–	–	–
60...	–	–	580	8,35	530	8,37	420
70...	–	–	–	–	–	–	445
75...	530	8,36	–	–	490	–	–
85...	–	–	–	–	–	–	460
90...	–	–	–	–	–	–	–
95...						–	
100...	520	8,355	595	8,34	315	8,37	480

Ces mêmes magnétites substituées peuvent s'obtenir également par réduction ménagée d'oxydes Fe_2O_3 et MO, coprécipités, à condition toutefois que MO soit stable dans les conditions de la réduction. Récemment, nous avons mis en œuvre une nouvelle technique de préparation des magnétites substituées : on fait agir FeO en quantité calculée sur un mélange de Fe_2O_3 et Fe_2O_3, MO préalablement recuit. On peut écrire

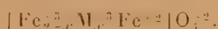


$$(1-x)Fe_2O_3 + x\,Fe_2O_3,\ MO + (1-x)FeO \rightarrow [Fe^{+3}_{2}\,Fe^{+2}_{1-x}\,M^{+2}_{x}]\,O_4^{-2}$$

Les produits obtenus sont identiques à ceux que donnent les autres méthodes, mais cette technique paraît d'une application plus générale (cas de $M = Ca^{+2}$) que l'action de MO sur Fe_3O_4.

c. Substitution par un ion trivalent. — Comme l'a montré Bénard [35], l'action directe d'oxyde de métaux trivalents (Al_2O_3, Cr_2O_3) sur Fe_3O_4 est faible ou nulle (*voir* aussi 3 *bis* et 43). La substitution des ions Fe^{+3} par Al^{+3} et Cr^{+3} a été obtenue par réduction à basse température des solutions solides (Fe_2O_3, Al_2O_3) et (Fe_2O_3, Cr_2O_3) rhomboédriques obtenues par recuit à l'air à 800° d'oxydes coprécipités [43, 13, 13 *bis*]. L'action de FeO, en quantité calculée, sur une solution solide de sesquioxyde Fe-Al ou Fe-Cr est une autre méthode de préparation.

L'analyse chimique montre que la substitution peut s'écrire : $Fe^{+3} \rightarrow M^{+3}$; ces magnétites peuvent donc se représenter par la formule



$$[Fe_{2-x}^{+3} M_x^{+3} Fe^{+2}] O_4^{-2}.$$

Le tableau suivant indique, dans le cas de l'aluminium et du chrome, les résultats obtenus jusqu'à la limite de substitution :

Substituant.	x.	Point de Curie (°).	Paramètre.
Al^{+3}	0	575	8,41
	0,09	560	8,39
	0,15	548	8,38
	0,21	545	8,37
	0,30	535	8,36
Cr^{+3}	0	575	8,41
	0,135	569	8,38
	0,30	563	8,34
	0,36	560	8,31

Il semble que, de même, V^{+3} puisse se substituer à Fe^{+3} [45]; on a parlé également de solution solide Fe_3O_4-Mn_3O_4 [46, 47], sans donner grande précision, car dans l'un et l'autre cas, les changements de valence possibles du vanadium et du manganèse rendent les investigations difficiles et les conclusions peu assurées.

d. Substitution par un ion tétravalent. — Le problème posé par la constitution des titanomagnétites naturelles a retenu depuis longtemps l'attention des chercheurs physiciens, chimistes et minéralogistes [48 à 50].

Dans le cadre d'une étude du système ternaire TiO_2-Fe_2O_3-FeO, cette question a été récemment reprise [13, 13 *bis*]. Les titanomagnétites sont obtenues par deux techniques différentes : action directe de TiO_2 sur Fe_3O_4, réduction de mélanges Fe_2O_3-TiO_2. Il semble bien qu'il y ait, entre Fe_3O_4 et $TiFe_2O_4$, une série continue de solutions solides. Le tableau suivant extrait de la thèse de Pouillard [13 *bis*] résume les résultats :

Caractéristique.	Teneur moléculaire en $TiFe_2O_4$. 0.	8.	18.	25.	42.	100.
Point de Curie...	575	524	475	468	215-230	?
Paramètre......	8,41	8,42	8,43	8,43	8,44	8,53

La question se pose de savoir comment l'on doit rendre compte de la formation de ces solutions solides :

— ou bien le titane garde sa valence +4 et le mécanisme est



$$2Fe^{+3} \rightarrow Ti^{+4} + Fe^{+2}$$

— ou bien le titane devient trivalent et l'on écrit



$$Fe^{+3} \rightarrow Ti^{+3},$$

l'un et l'autre de ces mécanismes respectant les conditions énoncées ci-dessus (p. 00).

L'analyse chimique est impuissante à résoudre le problème, car le fait de ne pas trouver en solution d'ion Ti^{+3} ne suffit pas pour faire adopter le premier mécanisme. En effet, on sait que, en solution :



$$Ti^{+3} + Fe^{+3} \rightarrow Ti^{+4} + Fe^{+2}.$$

Il semble que le premier mécanisme se justifie par les considérations suivantes :

a. On peut invoquer une raison chimique : comme dans le cas de $TiFeO_3$ la préparation se fait ici par réduction dans une zone de température où Ti^{+4} ne peut être ramené à Ti^{+3}, car TiO_2 ne donne Ti_2O_3 qu'au delà de 1000°;

b. On peut invoquer une raison cristallographique : le composé $TiFe_2O_4$ se place parmi une série d'oxydes mixtes de structure spinelle où, de toute évidence, le titane est tétravalent : $TiMg_2O_4$, $TiZn_2O_4$ [51];

On voit que toutes ces magnétites substituées se forment par des mécanismes analogues en respectant les trois conditions énoncées ci-dessus. Il est bien évident que plusieurs substitutions différentes, soit par des ions de même valence, soit par des ions de valences différentes peuvent se superposer et donner ainsi naissance à des magnétites complexes polysubstituées. Il en serait ainsi d'ailleurs dans les solutions solides que Fe_3O_4 donne avec Mn_3O_4 et Co_3O_4 où le manganèse et le cobalt présentent deux états d'ionisation différents [46, 47].

J'ajouterai ici que, au cours de l'étude du ternaire TiO_2-FeO-Fe_2O_3, un nouveau composé ferromagnétique a été découvert [13, 13 *bis*]. Il s'agit d'un véritable titanate ferrique de formule $(TiO_4)_3Fe_4$. Son point de Curie est 240°. Sa structure a pu être déterminée : il est tétragonal à faces centrées, voisin de l'Eulytine [55] avec un rapport $\frac{c}{a}$ proche de l'unité.

5° LE SESQUIOXYDE CUBIQUE [56 à 64]. — Cet oxyde ferromagnétique très instable lorsqu'il est pur, possède une aptitude remarquable à former des solutions solides avec des oxydes métalliques. Cette mise en solution solide modifie sa stabilité, ses propriétés magnétiques en particulier son point de Curie et son intensité d'aimantation. De nombreux

auteurs ont été amenés à décrire de nouvelles formes de sesquioxyde de fer, car ils n'ont pas su déceler le sesquioxyde cubique seul ou en mélange avec d'autres oxydes parce qu'il était doué de propriétés magnétiques vraiment inattendues et parce que bien des méthodes (rayons X par exemple) étaient impuissantes à le caractériser.

La préparation la plus courante du sesquioxyde cubique ou $Fe_2O_3\gamma$ est l'oxydation de la magnétite à basse température (180-220°). Si la magnétite de base est pure, exempte de tout oxyde métallique étranger, le sesquioxyde cubique montre, à l'analyse thermomagnétique (courbe 1), une chute lente de

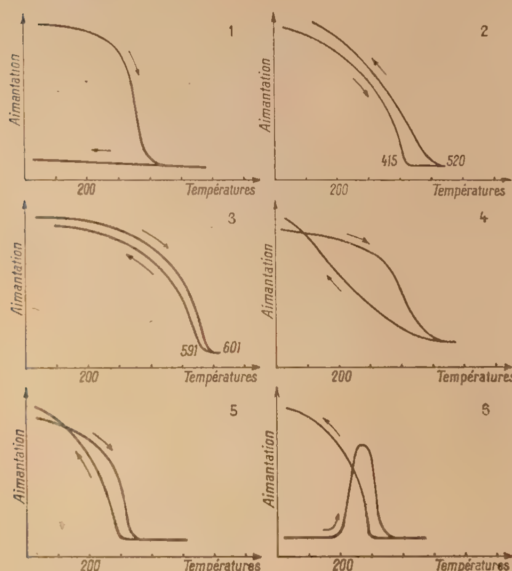


Fig. 1. — Sesquioxyde cubique pur.
Fig. 2. — ($Fe_2O_3\gamma$) stabilisé par Na, hydrolysé.
Fig. 3. — (Fe_3O_2, Al_2O_2)γ à 7 pour 100 Al_2O_3.
Fig. 4. — (Fe_2O_3, Al_2O_3)γ à 40 pour 100 Al_2O_3 trempé.
Fig. 5. — (FeS + 3 pour 100 S) recuit;
Fig. 6. — (FeS + 3 pour 100 S) trempé 600°.

l'aimantation, suivie d'une décroissance rapide : vers 300°, la forte aimantation a disparu et ne réapparaît plus par refroidissement. Une transformation irréversible s'est produite :



$$Fe_2O_3\gamma \rightarrow Fe_2O_3\alpha + q.$$

évolution mise en évidence par l'analyse thermique différentielle et par les examens de structure. On constate facilement que le sesquioxyde rhomboédrique provenant de la destruction de $Fe_2O_3\gamma$ possède une aimantation plus forte que la normale : nous donnerons, de ce fait, une interprétation (*voir ci-dessous*).

Si la magnétite initiale contient de petites quantités d'oxyde étranger en solution solide (magnétites substituées), on constate le plus souvent comme l'a fait Huggett [59], que la température de destruction de $Fe_2O_3\gamma$ est fortement relevée. Une étude systématique de l'influence des additions sur les propriétés de $Fe_2O_3\gamma$ a été faite : en voici les principaux résultats [3 *bis*, 60].

L'oxydation de magnétites substituées par Na^{+1} conduit à des « sesquioxydes cubiques stabilisés » dont les caractéristiques sont les suivantes :

Teneur en NaOH, x (pour 100).	Point de Curie θ_c.	Paramètre a.	Température de destruction (°).
0..............	–	8,32	~300
0,5............	575	8,38	710
1..............	545	8,41	–
1,75...........	500	8,44	–
4,5............	415	8,51	760

Ces oxydes présentent un véritable point de Curie exactement réversible. Par tracé de la courbe $\theta_c = f(x)$ et extrapolation à $x = 0$ ou de la courbe $\theta_c = f(a)$ et extrapolation à $a = 8{,}32$, nous avons fixé à 675°, la température du point de Curie de $Fe_2O_3\gamma$ pur, point qu'on ne peut observer directement du fait de la destruction à basse température. Le passage au point de Curie s'accompagne d'une anomalie dilatométrique comme pour tous les ferromagnétiques. Ce point de Curie de 675° de $Fe_2O_3\gamma$ pur a été vérifié de nombreuses fois dans le cas de sesquioxydes stabilisés par des ions monovalents, K^{+1} par exemple [3 *bis*], par des ions divalents [62] et trivalents [63, 64]. La formation de telles solutions solides rend compte de l'existence d'échantillons de sesquioxyde cubique doués de point de Curie situé entre 150 et 675°.

Avant d'appliquer ces données à l'interprétation des phénomènes présentés par les ferrites instables, par les ferrites alcalines et les hydrates FeO-OH, nous allons signaler certaines particularités de ces sesquioxydes stabilisés et discuter de leur structure.

Les sesquioxydes stabilisés par Na^{+1} peuvent subir un phénomène d'hydrolyse. Par action de l'eau ou d'un acide faible, il y a départ d'ions Na^{+1} sans que ni le point de Curie, ni le paramètre ne soient modifiés : il apparaît donc un édifice réellement lacunaire, où certains sites ne sont plus occupés. Il faut un chauffage vers 500-550° (courbe 2) pour restituer à l'oxyde un paramètre et un point de Curie en accord avec sa composition [3 *bis*] (p. 50).

Les sesquioxydes stabilisés par Al^{+3} peuvent être obtenus directement par calcination de mélange de sels ferrique et d'aluminium. L'analyse thermomagnétique a permis de mettre en évidence que la solubilité de Al_2O_3 dans $Fe_2O_3\gamma$ variait avec la température. Cette variation de solubilité en fonction de la température s'accompagne de l'existence

de phénomène d'hystérèse, de trempe, de sursaturation, de revenu [63, 64] (courbes 3 et 4).

Le sesquioxyde cubique possède encore une autre propriété qui permet de l'identifier dans certains mélanges : il est susceptible de se dissocier, par chauffage dans le vide, par un processus inverse de celui de sa formation aux dépens de la magnétite :



$$6Fe_2O_3 \rightarrow 4Fe_3O_4 + O_2 - q.$$

Plusieurs auteurs ont contesté l'exactitude de ce phénomène [65]; nous l'avons cependant observé en l'absence de toute trace de réducteur (graisses, etc.) sur de très nombreux échantillons de $Fe_2O_3\gamma$ d'origines différentes, alors que le sesquioxyde rhomboédrique restait inerte à cet essai. Cette technique nous a permis de déceler la présence de $Fe_2O_3\gamma$, quand les autres méthodes s'avéraient incertaines.

C'est par ce phénomène de dissociation que nous avons montré que des échantillons de $Fe_2O_3\alpha$ doués d'une forte aimantation étaient en réalité un mélange de $Fe_2O_3\gamma$ stabilisé à point de Curie voisin de 675° avec une grande quantité de $Fe_2O_3\alpha$.

La structure du sesquioxyde cubique en relation avec ses propriétés magnétiques a fait l'objet de nombreux articles dans les revues scientifiques. Hägg [66] et Verwey [67] sont d'accord pour voir, dans $Fe_2O_3\gamma$, un exemple d'une solution solide par soustraction (Leerstellen). L'oxydation de Fe_3O_4 se ferait par un départ d'ions Fe : il y aurait donc, dans le réseau de $Fe_2O_3\gamma$, des places normalement occupées par les ions Fe qui seraient vacantes. La valeur des densités serait un appui à cette interprétation.

Nous avions émis l'hypothèse [3 *bis*] que l'oxydation de Fe_3O_4 se faisait par insertion d'oxygène dans le réseau cristallin. L'argument le plus important en faveur de cette interprétation est que, vue la possibilité de dissociation sous vide, il faut attribuer aux oxygènes supplémentaires un rôle particulier, mais on se trouve devant une impossibilité si l'on essaie de placer ces oxygènes supplémentaires.

Il semble que ni l'une ni l'autre de ces deux hypothèses ne soient à retenir. Des essais récents [68] tendent à prouver qu'on ne peut pas interpréter le diagramme X de $Fe_2O_3\gamma$ par un réseau spinelle de paramètre 8,32 Å. Il faut envisager :

— ou une symétrie moindre, cubique simple ou centrée en O^{-2};

— ou une maille cristalline de dimensions plus grandes.

Un problème analogue se pose d'ailleurs pour $Al_2O_3\gamma$ [69].

Un argument en faveur de la nécessité d'abandonner les deux premières hypothèses ressort de l'étude dilatométrique du cycle



$$Fe_2O_3\alpha \rightarrow Fe_3O_4 \rightarrow Fe_2O_3\gamma \rightarrow Fe_2O_3\alpha.$$

La réduction de $Fe_2O_3\alpha$ s'accompagne d'une dilatation, l'oxydation de Fe_3O_4 en $Fe_2O_3\gamma$ se traduit par une contraction [70].

Il est bien évident que la structure exacte des sesquioxydes stabilisés est, elle aussi, inconnue : on n'a pu que noter les différences de paramètre cristallin entre le sesquioxyde et ses solutions solides.

6° Les ferrites instables. — Les ferrites d'argent, de glucinium, de mercure, tous trois non ferromagnétiques, se forment par recuit à basse température des oxydes coprécipités. Ils se décomposent quand la température s'élève en donnant du sesquioxyde cubique qui est stabilisé par l'oxyde (cas de Ag et Be) et qui présente, de ce fait, un point de Curie à 275° (Ag) et 220° (Be). Un recuit à plus haute température détruit $Fe_2O_3\gamma$ stabilisé [71 à 73].

7° Les ferrites alcalins — $FeOCl$-$\gamma FeOOH$ [74 à 76]. — Les ferrites alcalins ne sont pas ferromagnétiques. Les ferrites de Na, K, Rb sont rhomboédriques. Seul le ferrite de lithium $Fe_2O_3Li_2O$ est cubique type NaCl [151] : l'examen des diagrammes permettait de penser que, hypothétiquement du moins, on pouvait faire dériver $Fe_2O_3Li_2O$ du protoxyde de fer FeO par la substitution



$$2Fe^{+2} \rightarrow Fe^{+3} + Li^{+1}.$$

Cette liaison a cessé d'être hypothétique depuis qu'une étude récente [42 *bis*] a montré l'existence d'une gamme continue de solutions solides entre FeO et $Fe_2O_3Li_2O$, avec maintien du type NaCl et variation continue du paramètre de 4,28 à 4,14 Å. Ici encore, la possibilité de substitution totale doit être attribuée au fait que Li^{+1} est doué d'un faible rayon ionique.

Les ferrites alcalins s'hydrolysent [74 à 76] suivant l'une des deux réactions suivantes :

a. Réaction type « ferrite de potassium »



$$Fe_2O_3.K_2O + H_2O \rightarrow Fe_2O_3\gamma + 2KOH$$

(cas des ferrites de K, Rb, Ni).

b. Réaction type « ferrite de sodium » :



$$Fe_2O_3Na_2O + 2H_2O \rightarrow 2\gamma FeO.OH + 2NaOH.$$

Cet hydrate $\gamma FeO\,OH$ dit de « van Bemmelen » est identique à la lépidocrocite.

L'examen thermomagnétique du produit d'hydrolyse montre :

— dans le premier cas l'existence de sesquioxyde cubique stabilisé par de petites quantités d'alcalin, doué d'un point de Curie réversible et bien défini;

— dans le deuxième cas, l'évolution de l'hydrate $\gamma FeOOH$. Cet hydrate, non ferromagnétique, se décompose vers 150° suivant la réaction



$$2\gamma FeO.OH \rightarrow Fe_2O_3\gamma + H_2O$$

avec apparition d'une forte aimantation : le sesquioxyde cubique est stabilisé par de petites quantités de soude [77]. L'allure des courbes montre que le sesquioxyde est microcristallin. A ces ferrites alcalins, on peut rattacher l'oxychlorure FeOCl qui, par hydrolyse en milieu alcalin, donne l'hydrate γFeO OH [78, 79].



$$FeOCl + NaOH \rightarrow NaCl + \gamma FeO.OH.$$

Cet hydrate est identique à celui qui provient du ferrite de sodium : il y a une évolution semblable.

Dans ses autres préparations : oxydation d'hydrate ferreux précipité, oxydation lente en milieu aqueux, l'hydrate γFeO OH apparaît toujours avec la même évolution thermique et il est toujours possible de caractériser sa présence.

B. **Le sulfure ferreux et ses solutions solides.** — Des deux sulfures de fer FeS et FeS_2, seul le premier est ferromagnétique. La troïlite (de composition très voisine de FeS), les pyrrhotines (qui présentent un excès de S par rapport à FeS) sont des minéraux naturels qui ont été souvent étudiés tant du point de vue magnétique [80 à 86] que du point de vue structure [86 à 90]. Les investigations ont également porté sur des sulfures synthétiques [86].

Le sulfure ferreux pur FeS est un ferromagnétique faible dont le point de Curie est à 600°. Sa structure semble correspondre assez bien au type NiAs.

La mise en solution solide de S en petite quantité (FeS + 0,01 pour 100 S) abaisse le point de Curie jusqu'à 500°. Puis brusquement pour des teneurs en S excédentaire supérieures à 0,01 pour 100, le sulfure acquiert une forte aimantation et montre, vers 200°, une transformation réversible avec hystérésis, à la suite de laquelle il devient paramagnétique constant (courbe 5). Quand la teneur en S croît, le point de transformation s'élève progressivement jusqu'à 320° (solution solide limite FeS + 6 pour 100 S ou 6FeS + S). Cette transformation à basse température est marquée par des effets thermiques, dilatométriques, par une anomalie de résistance électrique : un refroidissement brutal permet de maintenir par un effet de trempe, l'état paramagnétique stable à chaud : le retour à l'état stable se fait facilement (courbe 6). Entre l'état trempé (paramagnétique) et l'état recuit (ferromagnétique), il n'y a pas de changement de type cristallin : les diagrammes X ne montrent que des modifications de détail et une variation de paramètres, faible d'ailleurs [86]. Nous avons également montré que le soufre excédentaire par rapport à la formule FeS pouvait être remplacé par Se, As, Te, Ti, W : les limites de solubilité se mettent en général sous la forme 6 FeS + X.

Le sulfure ferreux peut également prendre en solution solide un excès de Fe par rapport à la formule FeS. Le fer se dissout dans FeS jusqu'à la teneur de 11 pour 100 et abaisse progressivement le point de Curie de 600 jusqu'à 540° en provoquant une variation de paramètre cristallin. De nombreux métaux jouissent de propriétés analogues à celle du fer : Mn, Co, Ni, Cu, Cd, etc. La limite de solubilité se met aussi en général sous la forme 6FeS + M [86]. Le sulfure FeS présente donc comme bon nombre de composés du type NiAs, une remarquable aptitude à dissoudre un excès de l'un ou de l'autre des éléments constituants, voire même d'autres métalloïdes et métaux.

Si ces études ont permis de rendre compte, par l'existence d'un état trempé, de la classification en pyrrhotines réversibles et irréversibles, il n'en est pas moins vrai que le sulfure ferreux et ses solutions solides posent un problème délicat tant au point de vue magnétisme qu'au point de vue structure. Dans l'édifice cristallin du type NiAs, les ions métalliques sont disposés en chaînes parallèles à l'axe cristallographique principal : chaque ion métallique, le fer dans le cas présent, possède donc deux voisins à 2,89 Å et six voisins à 3,43 Å ; on reconnaît à l'examen de ces chiffres que le fer a ici deux voisins à « distance efficace ». On s'attendrait à ce que la transformation de la pyrrhotine provoque une forte variation de distance parallèlement à l'axe : or, c'est dans une direction perpendiculaire que la variation est forte [86].

Les différents auteurs ne se sont pas encore mis d'accord sur le mécanisme de la solution solide, ni sur la modification d'organisation qui accompagne la transformation des pyrrhotines avec passage du ferro au paramagnétisme : certains auteurs vont même jusqu'à nier l'appartenance de FeS au type NiAs [91]. L'hypothèse a été émise [88] que la solution de S dans FeS se ferait par « Leerstellen », certaines places normales de Fe devenant vacantes : les densités mesurées confirmeraient ce point de vue. Il paraît cependant impossible de se ranger à cette théorie quand on sait que les solutions solides FeS-Se et FeS-As se dissocient par chauffage sous vide après départ de Se ou de As [86].

Quelques auteurs ont mis en évidence [88, 89, 90], dans le domaine des pyrrhotines, l'existence d'une surstructure qui disparaît quand la teneur en S excédentaire augmente, mais aucune relation ne semble exister entre la présence de cette surstructure et la modification des propriétés magnétiques.

Les faits bien établis peuvent se résumer ainsi :

1° Le sulfure ferreux est un ferromagnétique faible qui a un point de Curie à 600°.

2° Le sulfure ferreux peut donner, avec les éléments métalliques, des solutions solides faiblement ferromagnétiques affectées d'un point de Curie compris entre 500 et 600°.

3° Le sulfure ferreux donne, avec les métalloïdes, du moins à partir d'une certaine teneur, des solutions solides fortement ferromagnétiques qui se

transforment dans la zone 200-320° en une variété douée d'un paramagnétisme constant (antiferromagnétisme), à la suite d'une transformation réversible avec hystérèse : cette transformation s'accompagne d'une anomalie positive de volume (due à la variation du paramètre a), et d'une anomalie de résistance électrique.

Cette transformation de « pyrrhotines » semble être du même type que celle qui a été décrite pour CrAs et MnAs [92, 93].

Le sulfure ferreux FeS doit pouvoir donner des solutions solides avec des sulfures de structure analogue, mais aucune indication à ce sujet n'a pu être relevée.

Les données relatives aux composés du fer et des autres métalloïdes divalents (Se, Te) sont rares. FeSe, de même structure que FeS [87] aurait un point de Curie vers 170°. FeTe est connu, mais n'est pas ferromagnétique.

C. **Les nitrures de fer** [95 à 100]. — Hormis une faible solution solide d'insertion d'azote dans le fer α, les phases qui apparaissent par nitruration du fer sont :

— une phase γ cubique à faces centrées (nitro-austénite), insertion d'azote dans le fer γ, non ferromagnétique, stable au-dessus de 591° (teneur limite en azote 2,75 pour 100);

— une phase γ', ferromagnétique dont la teneur en N_2 est comprise entre 5,6 et 5,95 pour 100. C'est le nitrure Fe_4N qui présente de légers écarts de composition : il résulte de l'insertion régulière de N dans les lacunes octaédriques d'un réseau cubique à faces centrées de fer de paramètre 3,78-3,80 Å. La distance Fe-Fe est de 2,67 Å « distance efficace » du ferromagnétisme. Le point de Curie est situé à 485-488° C; le moment est de 11 μ_w pour Fe, comme pour le Feα [101];

— une phase qui s'étend de la composition Fe_3N (25 pour 100 at. N_2) à Fe_2N (33 pour 100 at. N_2). La structure hexagonale compacte pour Fe_3N ($a = 2{,}69$, $c = 4{,}36$) se déforme progressivement jusqu'à Fe_2N (orthorhombique). Fe_3N est ferromagnétique, son point de Curie est situé à 275° [98]. Ce point s'abaisserait au fur et à mesure que la teneur en N_2 augmente.

L'évolution thermique de ces différentes phases a été récemment précisée [102]. L'existence de carbonitrures a été signalée mais les propriétés magnétiques n'ont pas été étudiées [103].

Parmi les composés du fer avec les métalloïdes trivalents, il faut citer :

a. l'arséniure FeAs du type NiAs déformé qui pourrait être ferromagnétique (distance Fe-Fe = 2,72 Å) [104, 105];

b. l'antimoniure FeSb du type NiAs [104 et 106];

c. le borure Fe_2B bien connu tant au point de vue structure qu'au point de vue ferromagnétisme : son point de Curie est à 725-730° C [107 à 110].

D. **Les carbures de fer**. — Pendant longtemps, le seul carbure de fer connu fut la cémentite. De très nombreuses recherches ont été consacrées à l'étude de sa structure [111 à 114], de ses propriétés magnétiques [115 à 117] et à l'évolution de ses caractères sous l'influence des substitutions [119, 120].

La cémentite est de structure orthorhombique : les paramètres ont été déterminés avec beaucoup de précision $a = 4{,}515$, $b = 5{,}478$, $c = 6{,}728$. Parmi les distances qui séparent un Fe de ses voisins figurent des valeurs qui sont bien de l'ordre des « distances efficaces » : 2,66 à 2,73 Å.

Le point de Curie est situé dans la zone 210-215°; il est modifié par substitution de métaux ou de métalloïdes [120, 119]; le moment du fer est de 9 μ_w [121].

Une récente étude de cémentites synthétiques de haute pureté [118, 119] a établi, entre autres faits, que la cémentite tolérait de légers écarts à la composition Fe_3C, le rapport $\frac{Fe}{C}$ pouvant s'écarter de 3. Cet écart entraîne une variation du point de Curie de quelques degrés (210 à 215°). Cette même étude a précisé l'influence du Ni sur les propriétés de la cémentite : la substitution de Ni au Fe dans Fe_3C fait monter tout d'abord le point de Curie jusqu'à 235° (25 pour 100 at. Ni) qui s'abaisse ensuite jusqu'à 150° (substitution limitée à 40 pour 100 at. Ni). Le cobalt a une action analogue [152].

Deux autres carbures ferromagnétiques ont été signalés, puis étudiés [122 à 125].

1. Le premier désigné sous le nom de « carbure de Hägg » aurait une teneur en C comprise entre 33 at. pour 100 et 50 at. pour 100 : on l'obtient par carburation du fer ou des oxydes de fer vers 300° : son point de Curie est situé entre 247 et 256° C. Sa structure n'est pas encore étudiée : un chauffage le détruit en Fe_3C et carbone.

2. Le second a pour formule Fe_2C. Son point de Curie est à 380°. Sa structure est hexagonale. Ce carbure évolue facilement par chauffage en donnant cémentite et carbone, avec passage intermédiaire par le « carbure de Hägg ».

Ces deux carbures peuvent se former au cours de la catalyse Fischer par action de $CO + 2H_2$ sur les oxydes de fer [126].

Parmi les siliciures de fer, il faut citer [127 à 130 *bis*] :

— Fe_3Si_2 ferromagnétique ($\theta_c = 91°$ C) : le moment du fer y est de 5,72 μ_w;

— Fe_2Si ferromagnétique aurait un point de Curie assez élevé (?)

Parmi les phosphures de fer, il faut retenir [130 à 132] :

— Fe_3P, ferromagnétique ($\theta_c = 420°$), cristallisé dans le système quadratique ($a = 9{,}09$, $c = 4{,}45$).

II. — Propriétés des composés ferromagnétiques du nickel.

Quand on connaît la faiblesse de la distance efficace du nickel (2,4 à 2,5 Å), on n'est plus étonné de constater qu'aucun composé du nickel ne présente de propriétés ferromagnétiques.

On aurait pu s'attendre à ce que le « nickel hexagonal » qui présente un assemblage hexagonal sensiblement compact, soit lui aussi ferromagnétique. Il n'en est rien; en fait, dans cet assemblage, chaque Ni a 12 voisins à la distance 2,61, 2,64 Å et 6 voisins à 3,29 Å; ces distances sont bien supérieures à la distance efficace. C'est que cette « phase hexagonale » n'est pas, en réalité, comme une récente étude l'a montré [135], du nickel pur, mais provient de l'insertion de C ou N (ou de H aussi fort probablement) dans un réseau sensiblement hexagonal compact quant aux Ni. Cette même étude a établi :

— l'existence d'une série de solutions solides d'insertion de C dans le nickel c. f. c. avec abaissement progressif du point de Curie de 359 à 314° C.

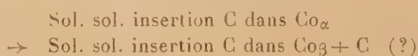
— l'existence d'une série de solutions solides d'insertion de N dans le Ni c. f. c. avec abaissement progressif du point de Curie de 359 à 342° C.

Le borure de nickel Ni_2B, isomorphe de Fe_2B [134] serait ferromagnétique : il n'y a, sur ce composé, aucune étude magnétique récente.

III. — Propriétés des composés ferromagnétiques du cobalt.

Comme le fait le nickel, et pour la même raison, le cobalt ne manifeste de propriétés ferromagnétiques dans aucun de ses composés. Il faut noter cependant l'existence de solutions solides d'insertion ferromagnétiques :

a. Le carbone s'insère dans les lacunes du cobalt hexagonal (α) et provoque une variation de paramètre de $a = 2{,}50$, $c = 4{,}06$ à $a = 2{,}514$, $c = 4{,}098$ et un relèvement de la température de transformation. Cette transformation s'écrit alors :



Sol. sol. insertion C dans Co_α
→ Sol. sol. insertion C dans Co_β + C (?)

et donne naissance à une phase c. f. c. (β) carburée (le paramètre de Coβ augmente de 0,004 Å) [135];

b. L'azote donne lieu à des phénomènes analogues [136].

IV. — Propriétés des composés ferromagnétiques de chrome.

Le chrome apparaît avec des propriétés ferromagnétiques dans deux composés : CrO_2 et CrTe.

1. **Le bioxyde de chrome** CrO_2. — L'existence d'un oxyde de chrome ferromagnétique est connue depuis fort longtemps [137, 138]. La formule admise était Cr_5O_9; son point de Curie a été fixé à 120° par Chaudron et Blanc [139].

Au cours d'une étude assez récente [140], il a été établi que l'oxyde de chrome ferromagnétique est le bioxyde CrO_2, dont le point de Curie est situé à 116°. CrO_2 est du type Rutile, isomorphe de TiO_2 (Rutile), VO_2, MnO_2, bioxydes des métaux voisins du chrome; ses paramètres sont : $a = 4{,}41$ Å, $c = 2{,}86$ Å.

L'étude de l'aimantation à saturation a permis de fixer le moment de l'atome de Cr à 2,07 μ_β [141]. On peut admettre que les contacts efficaces de Cr se font entre voisins à la distance 2,86 Å : chaque Cr possède deux voisins à cette distance.

Il faut souligner que ce bioxyde n'a rien de commun avec l'oxyde $CrO_3\,Cr_2O_3$ de même formule brute, oxyde non ferromagnétique qui se forme lors de la calcination de CrO_3 et qui, bien à tort, est dénommé par certains auteurs sous la même formule CrO_2.

2. CrTe. — Le composé cristallise dans le type NiAs ($a = 3{,}98$, $c = 6{,}21$) et peut prendre en solution solide un excès de tellure [142]. Les propriétés magnétiques maximum sont obtenues pour la composition CrTe : le point de Curie est à 66° le moment de Cr est de 11,9 μ_w [143, 144].

CrS et CrAs ont été également signalés comme ferromagnétiques, mais le fait n'est pas confirmé [145, 146].

La distance efficace du chrome serait comprise entre 2,86 et 3,1 Å.

Conclusions.

Au terme de cette revue des propriétés magnétiques et structurales des ferromagnétiques non métalliques, il semble possible de dire pourquoi un si grand labeur a été nécessaire, tant de la part des physiciens que de la part des chimistes pour établir et encore avec une certaine approximation, les propriétés de ces composés.

Si les caractéristiques magnétiques sont influencées conformément à la loi des mélanges par les « impuretés externes », c'est-à-dire celles qui sont extérieures à la phase ferromagnétique, elles le sont bien plus et suivant des lois imprécisées, par des « impuretés internes » : substitution, insertion, lacune, changement de valence. Or, c'est préci-

sément dans les composés des métaux de transition, dont font partie les éléments ferromagnétiques, que les solutions solides sont le plus faciles et les écarts à la stœchiométrie le plus fréquents. Il en résulte qu'on n'a plus le droit de s'étonner que toutes les conditions de préparation : nature des sels-réactif précipitant-conditions de précipitation-purification des précipités-température, durée et atmosphère des traitements thermiques aient une influence sur les propriétés magnétiques. Si à cette difficile question de la définition chimique exacte on ajoute le fait que les grandeurs magnétiques sont encore influencées par l'état de cristallisation, par l'ordre ou le désordre de l'organisation cristalline, on comprend qu'il faille mettre en œuvre de nombreuses méthodes d'analyse de l'état solide (rayons X, dilatométrie) pour arriver à une définition correcte des phases ferromagnétiques. C'est la complexité de pareils problèmes qui justifie l'attitude du physicien reprochant au chimiste de faire des mesures fausses sur des produits purs, reproche que le chimiste retourne à son auteur en disant qu'il est peu indiqué de faire des mesures exactes sur des produits impurs. Ces reproches mutuels, amicalement échangés, ont amené l'indispensable collaboration du physicien et du chimiste.

Le problème posé au chimiste par les composés ferromagnétiques ne se limite pas à leur obtention à l'état pur. Il lui faut un moyen d'identifier les phases ferromagnétiques dans un mélange, un moyen de contrôler la pureté de ses préparations, un moyen de saisir l'évolution thermique des phases ferromagnétiques, un moyen d'apprécier la finesse des cristallites. Une méthode magnétique qui passera pour bien grossière aux yeux des physiciens est, pour lui, infiniment précieuse : c'est l'analyse thermomagnétique ou le tracé des courbes aimantation-température en employant des champs moyens voire faibles.

Ces phases ferromagnétiques n'intéressent pas que le physicien ou le chimiste qui, dans leur laboratoire, poursuivent l'élaboration des théories du magnétisme. Leur importance industrielle est énorme. Le spécialiste en minerais de fer, le chimiste de la catalyse, l'électrotechnicien surveillent attentivement les progrès de la connaissance des oxydes de fer. Le sidérurgiste voit d'un bon œil toute nouvelle étude des carbures et nitrures des métaux ferreux. Les méthodes magnétiques sont, de ce fait, entrées dans l'industrie, sous la forme de l'analyse thermomagnétique.

Question de M. Néel. — Quel est l'état actuel de la question de la structure cristalline de $Fe_2O_3\gamma$?

Réponse de M. E. W. Gorter. — Quand on prépare $Fe_2O_3\gamma$ par chauffage de Fe_3O_4 pur précipité dans l'air à 280° C, on obtient un diagramme X identique à celui de $Li_{2,5}Fe_{0.5}O_4$ ordonné (*cf.* P. B. Braun, *Acta Crystallographica*, sous presse). Cette préparation de $Fe_2O_3\gamma$ chauffée se transforme en $Fe_2O_3\alpha$ en perdant de l'eau. L'aimantation spontanée est d'environ 2,9 μ_β. On s'attend théoriquement à 3,33 μ_β pour $Fe(Fe_{1,67}\ trou_{0,33})\ O_4$ et à 2,5 μ_β pour $Fe(H_{0,5}Fe_{1,5})O_4$. Il s'agirait alors d'une structure intermédiaire.

Réponse de M. Chevallier. — Les variations du ferromagnétisme de $Fe_2O_3\alpha$, sous forme de poudres à grains monocristallins, deviennent sensibles quand la taille des grains atteint 50 μ, dimension considérable par rapport à celle des grains de fer à grand champ coercitif.

Réponse de M. Guillaud. — Jusqu'à présent, nous n'avons pas constaté que les propriétés magnétiques dépendaient des dimensions des grains.

M. Guillaud donne alors le résultat d'expériences récentes montrant que $Fe_2O_3\alpha$ possède, à — 70° C, un point de transition (*voir* plus loin, 48[e] communication de ce volume).

Remarque de M. Néel. — Pour résumer la question, on peut considérer comme acquis que $Fe_2O_3\alpha$ est fondamentalement un antiferromagnétique avec point de transition à 675° C, superposé à un ferromagnétisme, dû, soit à une impureté, soit à un défaut du réseau, se produisant entre un point inférieur de transition (— 70° C, Guillaud) et un point supérieur de transition (675° C).

Remarque de M. Bertaut. — M. Michel suppose que la sulfomagnétite de Hilpert n'existe pas. Une étude faite au laboratoire, en collaboration avec MM. Bochirol, Delorme et Blum, a montré effectivement la non-existence d'un tel composé.

Une faible partie de FeS réduit Fe_3O_4 à l'état de magnétite d'après la réaction



$$Fe_2O_3 + FeS \rightarrow 0{,}7\,Fe_3O_4 + 0{,}9\,FeS + 0{,}1\,SO_2\nearrow$$

accompagnée d'un dégagement de SO_2. Si le soufre pouvait se substituer à l'oxygène dans Fe_3O_4, il s'ensuivrait une dilatation considérable de la maille (rayon de $S^{--} = 1{,}74$ Å ; rayon de $O^{--} = 1{,}32$ Å). Or, aux rayons X, on trouve les raies de FeS et de Fe_3O_4, celui-ci ayant un paramètre *normal* de $a = 8{,}39$ Å. Le fait que la prétendue sulfomagnétite de Hilpert possède, d'après les mesures de R. Forrer les mêmes caractéristiques magnétiques que Fe_3O_4 (même point de Curie et même point de transition) est encore un argument en faveur de la non-existence de Fe_2O_3FeS.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] HONDA et SONÉ. — *Sc. Rep. Tôhoku Imp. Univ.*, 1914, **3**, 223 et 1924, **159**, 763.
[2] CHAUDRON et FORESTIER. — *C. R. Acad. Sc.*, 1925, **160**, 1264. — FORESTIER. — *Thèse*, Paris, 1925; *Ann. Chim.*, 1925, **10**, 9, 57.
[3] CHAUDRON et MICHEL. — *C. R. Acad. Sc.*, 1935, **200**, 2171 et 1936, **202**, 1769.
[3 *bis*] MICHEL. — *Thèse*, Paris, 1937; *Ann. Chim.*, (11), 1937, **8**, 317.
[4] SERRES. — *Ann. Physique*, 1932, **17**, 5.
[5] CHEVALLIER et MATHIEU. — *C. R. Acad. Sc.*, 1938, **206**, 1469; *Ann. Phys.*, 1943, **18**, 258.
[6] TOWNSEND SMITH. — *Phys. Rev.*, 1916, **8**, 721. — CHEVALLIER et MATHIEU. — *Ann. Physique*, 1943, **18**, 258.
[7] NÉEL. — *Ann. Physique*, 1949, **4**, 249.
[8] CHAUDRON et FORESTIER. — *C. R. Acad. Sc.*, 1925, **160**, 1264. — FORESTIER. — *Ann. Chim.*, (10), 1925, **9**, 57.
[9] PASSERINI. — *Gazz. Chim. Ital.*, 1930, **60**, 544.
[10] WRETBLAD. — *Z. f. anorg. Chem.*, 1930, **189**, 329.
[11] MONTORO. — *Gazz. Chim. Ital.*, 1940, **70**, 145.
[12] LENSEN et MICHEL, inédit.
[13] MICHEL et POUILLARD. — *Bull. Soc. Chim. franç.*, (5), 1948, **15**, 1073 et 1949, **16**, 366. — *C. R. Acad. Sc.*, 1949, **228**, 1232.
[13 *bis*] POUILLARD. — *Thèse*, Lille, 1949; *Ann. Chim.*, (12), 1950, **5**, 164.
[14] FORRER. — *J. Phys. Rad.*, (7), 1933, **4**, 109, 186, 427, 501.
[15] HILPERT et SCHACHT. — *Ber. d. Deutsch. Chem. Gesell.*, 1937, **70**, 1437.
[16] FORRER. — *C. R. Acad. Sc.*, 1938, **207**, 281.
[17] WEISS et FORRER. — *Ann. Physique*, (10), 1929, **12**, 330.
[18] PARKS et KELLEY. — *J. Phys. Chem.*, 1926, **30**, 47.
[19] MILLAR. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1929, **51**, 215.
[20] CHING HSIEN-LI. — *Phys. Rev.*, 1932, **40**, 1002.
[21] ELLEPSON et TAYLOR — *J. Phys. Chem.*, 1934, **2**, 58.
[22] SHOJI. — *Sc. Rep. Tôhoku Imp. Univ.*, 1935, **24**, 250.
[23] VERWEY et DE BOER. — *Rec. Trav. Chim.*, Pays-Bas, 1936, **55**, 531.
[24] VERWEY. — *Nature*, 1939, **144**, 327.
[25] OKAMURA et OGAWA. — *Proc. Phys. math. Soc. Jap.*, 1941, **22**, 353.
[26] BICKFORD. — *Phys. Rev.*, 1949, **76**, 137.
[26 *bis*] DOMENICALI. — *Bull. Amer. Phys. Soc.*, 1949, **24**, 13.
[27] HILPERT, HOFFMANN et SCHACHT. — *Ber. d. Deutsch. Chem. Gesell.*, 1938, **71**, 82.
[28] GUILLAUD et CREVEAUX. — *C. R. Acad. Sc.*, 1950. **230**, 1256.
[29] HILPERT, MAIER et HOFFMANN. — *Ber. d. Deutsch. Chem. Gesell.*, 1938, **71**, 2682.
[30] GIRARD. — *Thèse*, Lille, 1935.
[31] STARKE. — *Z. f. Phys. Chem.*, 1939, **42** B, 159.
[32] SNOEK. — *Physica*, 1936, **3**, 463.
[32 *bis*] BÉNARD. — *Thèse*, Paris, 1939, p. 74; *Ann. Chim.*, (12), 1939, **5**.
[33] FORESTIER et REDSLOB. — *C. R. Acad. Sc.*, 1936, **203**, 1160 et 1933, **206**, 250.
[34] SNOEK. — *Physica*, 1936, **3**, 463.
[35] CHAUDRON et BÉNARD. — *C. R. Acad. Sc.*, 1937, **204**, 1191. — BÉNARD. — *Thèse*, Paris, 1939; *Ann. Chim.*, (12), 1939, **5**.
[36] FORESTIER et VETTER. — *C. R. Acad. Sc.*, 1939, **209**, 164.
[37] SNOEK. — *New Developments in Ferromagnetic Materials*, 1947, p. 68.
[38] MICHEL. — *Bull. Soc. Chim. France*, (5), 1949, **16**, D 128.
[39] GUILLAUD et ROUX. — *C. R. Acad. Sc.*, 1949, **229**, 1133.
[40] GORTER. — *C. R. Acad. Sc.*, 1950, **230**, 192.
[41] NÉEL. — *C. R. Acad. Sc.*, 1950, **230**, 375.
[42] HOFFMANN. — *Naturwiss.*, 1938, **26**, 431.
[42 *bis*] COLLONGUES et CHAUDRON. — *C. R. Acad. Sc.*, 1950, **231**, 143.
[42 *ter*] BRAUN. — *Acta Crystallographica*, 1950. Sous presse.
[43] CIRILLI. — *Gazz Chim. Ital.*, 1946, **76**, 329.
[44] MICHEL et POUILLARD. — *C. R. Acad. Sc.*, 1948, **227** 194; *Bull. Soc. Chim. franç.*, (5), 1948, **15**, 1073.
[45] LENSEN et MICHEL, inédit.
[46] MONTORO. — *Gazz Chim. Ital.*, 1938, **68**, 728.
[47] MASON. — *Amer. Mineralogist*, 1947, **32**, 426.
[48] CHEVALLIER et PIERRE. — *Ann. Physique*, (10), 1932, **8**, 383.
[49] KŒNIGSBERG. — *Gerl. Beit. z. Geophysik*, 1938, **53**, **3**, 346.
[50] KŒNIGSBERG. — *Mag. and atm. Elec.*, 1938, **43**, 113 et 130.
[51] HOLGERSSON. — *Z. f. anorg. allg. Chem.*, 1931, **168**, 69.
[52] VERWEY et HEILMANN. — *J. Chem. Phys.*, 1947, **15**, 174.
[53] NÉEL. — *Ann. Physique*, 1948, **3**, 137.
[53 *bis*] GUILLAUD. — *Rapport Congrès Grenoble*, 1950.
[54] VERWEY. — *Bull. Soc. Chim. France*, (5), 1949, **16**. D 121 et D 123.
[55] MENZER. — *Zeits. f. Krist.*, 1931, **78**, 136.
[56] ROBBINS. — *Chem. News*, 1859, **1**, 11.
[57] MALAGUTI. — *C. R. Acad. Sc.*, 1862, **55**, 350.
[58] CHAUDRON et HUGGETT. — *C. R. Acad. Sc.*, 1928, **186**, 1617.
[59] HUGGETT. — *Thèse, Paris*, 1928; *Ann. Chim.*, (10), 1929, **11**, 447.
[60] MICHEL et CHAUDRON. — *C. R. Acad. Sc.*, 1935, **201**, 1191.
[61] MICHEL. — *Thèse, Paris*, 1937; *Ann. Chim.*, (11), 1937, **8**, 317.
[62] BÉNARD. — *Thèse, Paris*, 1939; *Ann. Chim.*, 1939, **12**, 5.
[63] MICHEL et POUILLARD. — *C. R. Acad. Sc.*, 1949, **228**. 680; *Bull. Soc. Chim. France*, (5), 1949, **16**. D 128.
[64] POUILLARD. — *Thèse*, Lille. 1949; *Ann. Chim.*, (12), 1950, **5**, 164.
[65] SIMON et LANDGRAF. — *Koll. Zeitsch.*, 1936, **74**, 29[illegible].
[66] HÄGG. — *Z. Kristall.*, 1930, 74, 95; *Z. f. Phys. Chem.*, 1935, **29** B, 88 et 95; *Nature*, 1935, **195**, 874.
[67] VERWEY. — *Z. f. Kristall.*, 1935, **91**, 65. — VERWEY et DE BOER. — *Rec. Trav. Chim.*, Pays-Bas, 1936, **55**, 531.
[68] HAUL et SCHOON. — *Z. f. Phys. Chem.*, 1939, **44** B, 216.
[69] KORDES. — *Z. Kristall.*, 1935, **91**, 193.
[70] MICHEL. — *Bull. Soc. Chim. France*, (5), 1948, **15**, 1073.
[71] FORESTIER et GALLAND. — *C. R. Acad. Sc.*, 1931, **193**, 733.
[72] FORESTIER et GUIOT-GUILLAIN. — *C. R. Acad. Sc.*, 1934, **199**, 720.
[73] MICHEL. — *Thèse, Paris*, 1939, p. 37.
[74] VAN BEMMELEN. — *Z. f. Prakt. Chem.*, (2), 1892, **46**, 139; *Z. f. Phys. Chem.*, 1933, **22** B, 795.
[75] CHAUDRON et GIRARD. — *C. R. Acad. Sc.*, 1931, **192**. 97 et 1933, **196**, 925.
[76] GIRARD. — *Thèse*, Lille, 1935.
[77] FORRER. — *C. R. Acad. Sc.*, 1938, **207**, 670.
[78] GOLDZTAUB. — *C. R. Acad. Sc.*, 1933, **196**, 280.
[79] HILPERT, MAIER et HOFFMANN. — *Ber. d. Deutsch. Chem. Gesell.*, 1938, **71**, 2676.
[80] WEISS. — *J. Phys. Rad.*, (4), 1905, **4**, 469 et 829.
[81] WEISS et KUNZ. — *J. Phys. Rad.*, (4), 1905, 860.
[82] ZIEGLER. — *Thèse*, Zurich, 1915; *Mitt. Phys. Ges.*, Zurich, 1915, **17**, 49.

[83] WEISS et FORRER. — *Ann. Physique*, 1929, **12**, 279.
[84] CHÉVENARD. — *C. R. Acad. Sc.*, 1921, **172**, [illegible].
[85] WEISS et FOEX. — *Le magnétisme*. A. Colin, édit., 1926.
[86] MICHEL. — *Thèse*, Paris, 1939, p. 64; *Ann. Chim.*, (11), 1937, **8**, 317.
[87] ALSEN. — *Geol. Forer. Förhandl.*, 1925, **47**, 31.
[88] HAGG et SUCKDORFF. — *Z. f. Phys. Chem.*, 1933, **22** B, 444.
[89] HARALDSEN. — *Z. f. anorg. allg. Chem.*, 1937, **231**, 78 et 1941, **246**, 169 et 175; *Z. f. Elektrochem.*, 1939, **45**, 370.
[90] SIDHU et HICKS. — *Phys. Rev.*, 1938, **53**, [illegible].
[91] BUERGER. — *Amer. Mineralogist*, 1947, **32**, 411.
[92] GUILLAUD et WYART. — *C. R. Acad. Sc.*, 1944, **219**, 393.
[93] GUILLAUD. — *Ann. Physique*, (12), 1949, **4**, 671.
[94] HÄGG et KINDSTRÖM. — *Z. f. Phys. Chem.*, 1933, **22** B, 453.
[95] HÄGG. — *Nature*, 1928, **121**, 826 et 1928, **122**, 314 et 962.
[96] BRILL. — *Z. f. Kristall.*, 1928, **68**, 379.
[97] HÄGG. — *Z. f. Phys. Chem.*, 1930, **8** B, 455.
[98] LEHRER. — *Z. f. technisch. Phys.*, 1929, **10**, 177; *Z. f. Elektroch.*, 1930, **36**, 384 et 460.
[99] EISENHEIT et KAUPP. — *Z. f. Elektroch.*, 1930, **36**, 392.
[100] BRUNAUER Jefferson et EMMETT Hendricks. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1931, **53**, 1778.
[101] GUILLAUD et CREVEAU. — *C. R. Acad. Sc.*, 1946, **222**, 1170.
[102] CHRÉTIEN et MATHIS. — *C. R. Acad. Sc.*, 1949, **228**, 91.
[103] JACK. — *Nature*, 1946, **158**, 60.
[104] HÄGG. — *Z. f. Kristall.*, 1928, **68**, 470 et 1929, **71**, [illegible].
[105] ANDRIEUX et CABRAUD. — *C. R. Acad. Sc.*, [illegible], **218**, 710.
[106] OFTEDAL. — *Z. f. Phys. Chem.*, 1929, **4** B, 67.
[107] WEVER. — *Z. f. tech. Phys.*, 1929, **10**, 137.
[108] WEVER et MULLER. — *Z. f. anorg. Chem.*, 1930, **192**, 317.
[109] FORRER. — *J. Phys. Rad.*, (7), 1933, **4**, 109 et 186.
[110] BJURSTRÖM et ARNFELT. — *Z. f. Phys. Chem.*, 1929, **4** B, 469.
[111] HENDRICKS. — *Z. Krist.*, 1930, **74**, 534.
[112] WESTGREN. — *Jern. Kontorets. Ann. V.*, 1932, V, **114**, 457.
[113] LIPSON et PETCH. — *J. Ir. a. Steel. Inst.*, 1940, **142**, 95.
[114] HUME-ROTHERY, RAYNORD et LITTLE. — *J. Ir. a. Steel Inst.*, 1942, **145**, 143.
[115] CHÉVENARD et PORTEVIN. — *C. R. Acad. Sc.*, 1925, **180**, 1492.
[116] MITTASCH et KUSS. — *Z. f. Elektroch.*, 1928, **34**, 165.
[117] TRAVERS et DIEBOLD. — *C. R. Acad. Sc.*, 1937, **205**, 797.
[118] MICHEL et BERNIER. — *Rev. Met.*, 1949, **46**, 819; *Bull. Soc. Chim. France*, (5), 1949, **16**, 687.
[119] BERNIER. — *Thèse*, Lille, 1949.
[120] PORTEVIN, BASTIEN et GUILLET. — *C. R. Acad. Sc.*, 1939, **208**, 346.
[120 *bis*] AUSTIN. — *Metal Progress*, 1946, **50**, 119[illegible].
[121] GUILLAUD. — *C. R. Acad. Sc.*, 1944, **219**, 614.
[122] HAGG. — *Z. Kristall.*, 1934, **89**, 92.
[123] JACK. — *Proc. Roy. Soc. London*, 1948, **195** 56; *Nature*, 1946, **158**, 60.
[124] ANDRIEUX. — *Rev. Met.*, 1948, **45**, 58.
[125] HOFER, COHN et PEEBLES. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1949, **71**, 189.
[126] PÉCHLER et MERKEL. — *Technical Paper* 718. *Bureau of Mines*, 1949.
[127] WEVER et MULLER. — *Z. Kristall.*, 1930, **75**, 362.
[127 *bis*] FALLOT. — *C. R. Acad. Sc.*, 1932, **194**, 1801.
[128] FOEX. — *J. Physique Rad.*, (7), 1938, **9**, 37.
[129] GUILLAUD. — *C. R. Acad. Sc.*, 1944, **219**, 122.
[130] ANDRIEUX. — *Rev. Met.*, 1948, **45**, 68.
[130 *bis*] LEFÉBURE. — *Métaux et Corrosion*, 1950, **25-9**, 44.
[131] KREUTZER. — *Z. Physik*, 1928, **48**, 556.
[132] HÄGG. — *Z. f. Kristall.*, 1928, **68**, 470.
[133] MICHEL et BERNIER. — *Bull. Soc. Chim. France*, (5), 1949, **16**, 199 et 365. — BERNIER. — *Thèse*, Lille, 1949.
[134] BJURSTROM. — *Ark. Kem. Mineral. Geol.*, 1934, **11** A, 125.
[135] DRAIN et MICHEL, inédit.
[136] JUZA et SACHSZE. — *Z. f. anorg. Chem.*, 1945, **253**, 95.
[137] WÖHLER. — *Ann. Ch. Ph. Lieb.*, 1859, **111**, 117.
[138] SIMON et SCHMIDT. — *Z. anorg. Chem.*, 1926, **153**, 181.
[139] BLANC. — *Ann. Chim.*, 1926, **6**, 217.
[140] MICHEL et BÉNARD. — *C. R. Acad. Sc.*, 1936, **200**, 1316; *Bull. Soc. Chim. France*, (5), 1943, **10**, 315.
[141] GUILLAUD, MICHEL, BÉNARD et FALLOT. — *C. R. Acad. Sc.*, 1944, **219**, 58.
[142] OFTEDAL. — *Z. Phys. Chem.*, 1927, **128**, 135 et 1927, **132**, 208.
[143] GUILLAUD et BARBEZAT. — *C. R. Acad. Sc.*, 1946, **222**, 386.
[144] GUILLAUD. — *C. R. Acad. Sc.*, 1946, **222**, 1224.
[145] HARALDSEN et NEUBER. — *Z. f. anorg. Chem.*, 1937, **234**, 337.
[146] HARALDSEN. — *Z. f. Elektroch.*, 1939, **45**, 686.
[147] BERTAUT. — *C. R. Acad. Sc.*, 1950, **230**, 213.
[148] SNOEK. — *Rev. Techn. Philips*, 1946, **8**, [illegible].
[149] WEIL, BERTAUT et BOCHIROL. — *J. Phys. Rad.*, [illegible], **11**, 208.
[150] FORESTIER et GUIOT-GUILLAIN. — *C. R. Acad. Sc.* 1950, **230**, 1844.
[151] POSNJAK et BARTH. — *Phys. Rev.*, 1931, **38**, 2234.
[152] MICHEL et DRAIN, inédit.

COMBINAISONS FERROMAGNÉTIQUES DU MANGANÈSE A STRUCTURE PÉROVSKITE

Par J. H. VAN SANTEN et G. H. JONKER,
Laboratoire de Recherches Philips, Eindhoven (Pays-Bas).

Sommaire. — On décrit les propriétés ferromagnétiques des cristaux mixtes à structure pérovskite où un réseau cubique simple est occupé par des ions de manganèse trivalent (Mn^{3+} : 3 d^4) et tétravalent (Mn^{4+} : 3 d^3). On montre que pour la configuration linéaire Mn^{3+} — O^{2-} — Mn^{4+} l'interaction entre les ions Mn^{3+} et Mn^{4+} est positive.

On a trouvé [1] que l'hypomanganite de manganèse, $La^{3+}Mn^{3+}O_3^{2-}$, forme des cristaux mixtes avec certains manganites de la formule générale $Me^{2+}Mn^{4+}O_3^{2-}$ dans laquelle Me^{2+} représente un grand cation bivalent tel que Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, Pb^{2+}, Cd^{2+}. Un certain

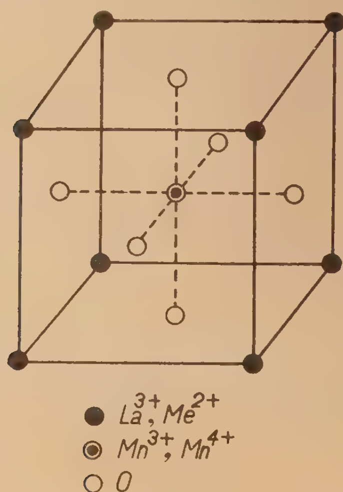


Fig. 1.

nombre de systèmes (1 — x) $LaMnO_3$-x $MeMnO_3$ ont été examinés aux rayons X et la structure pérovskite a été relevée dans le système $LaMnO_3$-$CaMnO_3$ pour l'intervalle $0 \leq x \leq 1$, dans le système $LaMnO_3SrMnO_3$ pour $0 \leq x \leq 0,7$, et dans le système $LaMnO_3$-$BaMnO_3$ pour $0 \leq x \leq 0,5$. Dans cette structure cristalline (*fig.* 1), les ions de manganèse, dont une fraction 1 — x est trivalente et une fraction x tétravalente, occupent un réseau cubique simple. Entre deux ions de manganèse voisins se trouve un ion d'oxygène, situation intéressante en ce qui concerne l'interaction directe ou indirecte.

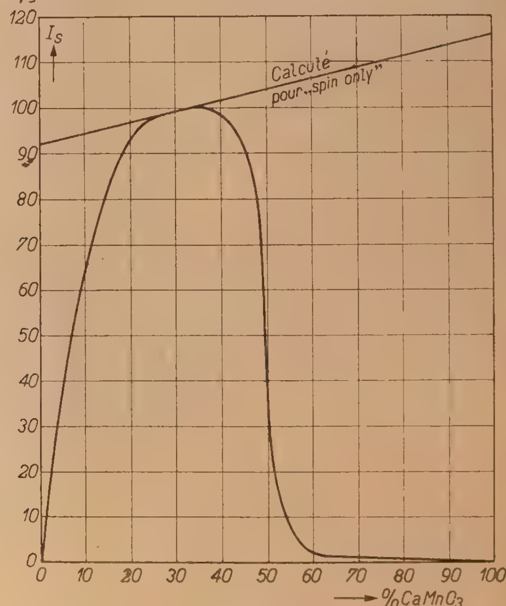


Fig. 2 *a*.

Dans tous ces systèmes à structure pérovskite étudiés, on a constaté des propriétés ferromagnétiques. La figure 2 *a* donne, pour le système $LaMnO_3$-$CaMnO_3$, la courbe de l'aimantation spontanée à 90° K, I_s, en fonction de la composition, x et 2 *b* celle du point de Curie ferromagnétique, θ. L'aimantation spontanée, tout comme le point de Curie, sont maxima pour la composition

$0{,}7LaMnO_3$-$0{,}3CaMnO_3$, c'est-à-dire pour 70 pour 100 Mn^{3+} et 30 pour 100 Mn^{4+}. Dans l'intervalle $0{,}25 \leq x \leq 0{,}35$, I_s atteint les valeurs qu'on obtiendrait si tous les électrons de la couche $3d$ Mn^{3+} : $3d^{4+}$; Mn^{4+} : $3d^{3}$) contribuaient avec leurs spins.

On a constaté des phénomènes analogues dans les systèmes où le Ca est remplacé par du Sr ou du Ba.

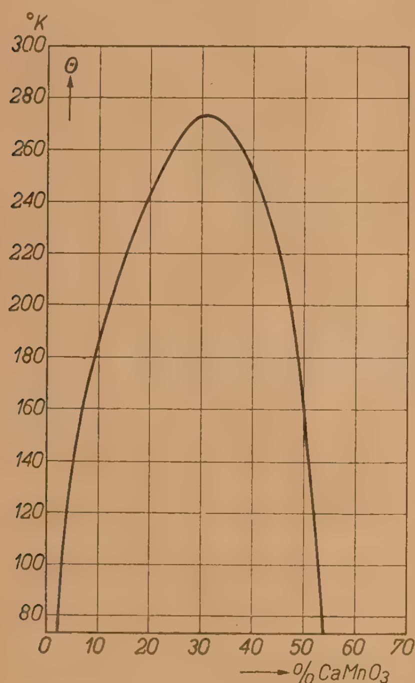


Fig. 2 b.

Ces phénomènes diffèrent cependant de ceux mentionnés précédemment par le fait que la structure pérovskite n'est pas réalisable pour toutes les valeurs de x.

Dans les hypomanganites-manganites on distingue trois interactions : Mn^{3+}-Mn^{3+}, Mn^{3+}-Mn^{4+} et Mn^{4+}-Mn^{4+}. La similitude des courbes $I_s - x$ et $\theta - x$ pour les différents systèmes a incité à supposer qu'en première approximation les trois interactions peuvent être considérées comme des constantes. On peut comprendre la forme des courbes $I_s - x$ et $\theta - x$ et, en particulier, la position excentrique du maximum, en supposant une interaction Mn^{3+}-Mn^{3+} négligeable, une interaction Mn^{3+}-Mn^{4+} positive et une interaction Mn^{4+}-Mn^{4+} négative.

De ces interactions la plus intéressante est l'interaction positive — et probablement indirecte — entre le Mn^{3+} et le Mn^{4+}, parce qu'on ne connaît pas encore d'exemples simples de ce type.

La méthode du champ moléculaire de Néel [2] permet d'interpréter les propriétés ferromagnétiques pour certains intervalles de x. Des difficultés se présentent pour des valeurs élevées de x, c'est-à-dire dans la région de transition entre le ferromagnétisme et l'antiferromagnétisme. Entre outre, des complications peuvent surgir du fait qu'il suffit d'une modification de la répartition géométrique des ions Mn^{3+} et Mn^{4+} — modification pour laquelle il suffit d'un transport d'électrons — pour influencer I_s et tout spécialement θ.

Demande de M. C. J. Gorter. — A-t-on fait des mesures paramagnétiques sur ces pérovskites de manganèse ?

Réponse de M. Van Santen. — J'ai fait des mesures paramagnétiques préliminaires : aux températures élevées, les cristaux mixtes mentionnés se comportent comme des corps paramagnétiques normaux. De la pente des droites $\frac{1}{\chi}$, T, on déduit des moments ioniques expérimentaux qui s'accordent avec les moments calculés en supposant qu'il s'agisse d'un mélange de configuration d^3 et d^4; les points d'intersection des droites avec l'axe des températures donnent des valeurs de θ positives pour des valeurs basses de x, tandis qu'on obtient des valeurs négatives pour les valeurs élevées de x.

Demande de M. Bauer. — Ces corps sont-ils ferroélectriques ?

Réponse de M. Van Santen. — Il n'est pas facile de dire si les cristaux mixtes $(La, Ca)MnO_3$ sont ferroélectriques. La conductibilité électrique est considérable, à cause de la présence d'ions Mn^{3+} et Mn^{4+} sur des positions cristallographiques équivalentes, de sorte qu'on ne peut mesurer la constante diélectrique qu'à des fréquences élevées : on trouve alors environ 15. Mais, sachant, d'autre part, que la constante diélectrique d'un composé ferroélectrique tel que le titanate de baryum subit une dispersion prononcée à ces fréquences, il n'est pas possible d'affirmer avec certitude si ces cristaux mixtes sont ferroélectriques ou non à des fréquences plus basses.

Demande de M. Shockley. — Is it not surprising that the curve of θ versus x has a maximum at 30 per 100 and a downward slope at 50 per 100 ?

Réponse de M. Van Santen. — The problem of calculating the saturation magnetization and the Curie temperature as a function of the composition is complicated by the fact that we do not know

the degree of order in the geometrical distribution of the Mn^{3+} and Mn^{4+} ions over their simple cubic lattice. It might even be that the Curie temperatures can only be understood by taking into account both the geometrical order of the Mn^{3+} and Mn^{4+} ions and the orientational order of their magnetic moments.

It is possible to make certain assumptions that explain qualitatively a downward slope of the θ versus x curve for higher values of x. The steep slope in the figure, however, is difficult to explain. From paramagnetic measurements, paramagnetic Curie temperatures are derived showing a more gradual downward slope.

Remarque de M. Néel. — Les résultats de M. Van Santen sont extrêmement importants comme fournissant un exemple indubitable d'interactions indirectes de superéchange. Les atomes de manganèse voisins sont en effet séparés par un atome d'oxygène placé suivant la ligne des centres. En outre, c'est le premier exemple d'interactions indirectes *positives*.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] JONKER G. H. et VAN SANTEN J. H. — *Physica*, 's-Grav., 1950, **16**, 337.
[2] NÉEL L. — *Ann. Phys.*, 1936, **5**, 232; *Ibid.*, 1948, **3**, 137.

PROPRIÉTÉS MAGNÉTIQUES DES TERRES CUITES ET DES ROCHES

Par M. le Professeur E. THELLIER,
Directeur de l'Observatoire du Parc Saint-Maur.

Sommaire. — L'étude des propriétés magnétiques des terres cuites et des roches, importante en Géomagnétisme (anomalies magnétiques terrestres et recherche du champ magnétique fossile) a révélé un certain nombre de faits, d'une grande netteté, intéressants au point de vue purement magnétique et dont L. Néel vient de donner une théorie.

On traite d'abord de l'aimantation induite, en première approximation réversible : variation de de la susceptibilité globale en fonction du champ et de la température, points de Curie, relations avec la composition minéralogique.

Mais terres cuites et roches sont faiblement ferromagnétiques. On étudie leur aimantation rémanente isotherme (notée A. R. I.) laissée par un champ donné ayant agi à température constante. On signale l'existence fréquente d'un traînage magnétique, parfois intense, au cours de cette aimantation et, après avoir suivi la variation de l'A. R. I. en fonction du champ inducteur, on s'intéresse à sa stabilité : désaimantation spontanée, désaimantation par action de champs faibles opposés, désaimantation par élévation de température.

Un phénomène plus remarquable est la faculté qu'ont les terres cuites et les roches volcaniques d'acquérir une aimantation thermorémanente (notée A. T. R.) par refroidissement dans un champ constant. On étudie successivement l'A. T. R. dite totale, acquise par refroidissement dans un champ H donné, depuis le point de Curie le plus élevé des constituants du corps jusqu'à la température ordinaire, et sa variation en fonction de H; l'A. T. R. partielle, acquise dans les mêmes conditions, mais le champ H n'étant établi que pendant une fraction du refroidissement entre deux températures données. On montre l'existence d'une loi d'additivité remarquable des aimantations partielles acquises dans des intervalles consécutifs de température, par un corps donné, quelque complexe que soit sa composition. Puis on examine la stabilité de l'A. T. R., tout à fait différente de celle de l'A. R. I. : stabilité spontanée parfaite, insensibilité aux champs faibles, désaimantation par réchauffement. Cette désaimantation par réchauffement obéit à une loi simple, correspondant à une indépendance des moments acquis au refroidissement dans des intervalles arbitraires de température et à une sorte de réversibilité : le moment acquis par franchissement de l'intervalle $T_1 — T_2$ au refroidissement disparaît complètement entre T_2 et T_1 au réchauffement.

Les faits précédents sont décrits en prenant surtout comme exemples le sesquioxyde de fer rhomboédrique et les terres cuites. Le cas des roches est ensuite examiné.

On signale enfin l'importance, observée expérimentalement, de la grosseur des grains des substances actives; cette grosseur des grains joue un rôle capital dans la théorie de Néel.

1. **Introduction.** — Cette étude, qui a donné lieu à un nombre considérable de publications, est essentielle dans deux chapitres importants du géomagnétisme : celui des anomalies magnétiques et celui des aimantations fossiles.

Je me propose de trier parmi les faits accumulés par les géophysiciens ceux qui peuvent avoir un intérêt plus général. En ce qui concerne leur explication, les géophysiciens n'ont jamais fait que de timides essais. Récemment, L. Néel [28] brassant d'un coup l'ensemble des observations, a élaboré une théorie qui a le grand mérite de s'étendre à tous les phénomènes observés en les coordonnant.

Remarquons au départ que les corps étudiés étant très hétérogènes les aimantations mesurées seront toujours des aimantations globales se rapportant à un échantillon qu'il sera bon de prendre assez volumineux. Malgré cela, deux échantillons voisins auront toujours des paramètres magnétiques différents. Les comparaisons quantitatives précises ne seront intéressantes que si elles se rapportent à des états différents du même objet. D'autre part, si l'on convient d'éliminer quelques cas exceptionnels de roches massivement ferromagnétiques, les aimantations gobales sont toujours très faibles. On qualifie de « très magnétiques » des roches dont la susceptibilité globale est de l'ordre de 10^{-2} u. e. m. Enfin, les propriétés magnétiques seront souvent étudiées dans des champs très faibles de l'ordre de l'oersted.

Nous abandonnerons complètement tout ce qui a trait aux appareils de mesure (magnétomètres pendules magnétiques, inductomètres), un peu particuliers étant donnés les caractères des aimantations à mesurer.

2. **Aimantation induite réversible.** — Les terres cuites et les roches sont généralement à comportement ferromagnétique, mais on peut souvent, en première approximation, considérer l'aimantation induite par un champ imposé H comme réversible et considérer ainsi les susceptibilités k (ou coefficient d'aimantation χ) comme bien définies.

1° *Susceptibilités initiales* (température ordinaire, champs faibles).

Un nombre considérable de déterminations de susceptibilités initiales ont été faites, à l'usage des prospecteurs surtout, sur des roches de toutes origines; beaucoup de données numériques ont été publiées, certaines correspondant à des roches analysées chimiquement et minéralogiquement [10, 16, 21, 26, 30, 46]. L'examen de quelques tableaux de valeurs montre qu'il n'y a pas de relation nette entre la susceptibilité et la position de la roche dans la classification pétrographique; cela vient surtout de ce que les quelques minéraux ferromagnétiques qui jouent le rôle principal dans l'aimantation des roches ne sont pour le pétrographe que des minéraux secondaires. Par exemple, dans une coulée volcanique, même récente, les propriétés magnétiques varient souvent nettement du centre au bord de la coulée, alors que l'observation pétrographique ne décèle que peu ou pas de changement [1, 31, 44]. Sur les roches anciennes, une altération, à laquelle les minéraux magnétiques semblent très sensibles, apporte souvent des changements de susceptibilité considérables [12, 38].

Cependant, il subsiste entre la composition et la susceptibilité des relations qualitatives, intéressantes pratiquement. En grossière approximation, on peut admettre que les roches sédimentaires sont normalement très peu magnétiques, y compris les minerais de fer sédimentaires (χ de l'ordre de 10^{-5} u. e. m.); par cuisson (terres cuites) la susceptibilité croît généralement, parfois fortement [40]. Les roches cristallines acides (granite, gneiss, syénites, etc.) ont des susceptibilités encore faibles (χ de l'ordre de 10^{-4} u. e. m. souvent), tandis que les roches basiques, toutes volcaniques, ont des susceptibilités fortes (χ de l'ordre de 10^{-3} u. e. m.); ce sont elles qui produisent les anomalies magnétiques locales les plus importantes (de l'ordre du millier de γ). La variation de susceptibilité avec la basicité de la roche, est intéressante en géophysique générale. Si l'on admet avec les géologues et les séismologues que la basicité des couches, qui constituent les premières dizaines de kilomètres de l'écorce terrestre, croît vite avec la profondeur (couche granitique, couche basaltique, couche péridotitique), il doit en résulter que la susceptibilité magnétique des couches successives doit croître très vite aussi en profondeur jusqu'à ce que l'élévation de température amène les roches au-delà de leur point de Curie le plus élevé.

La désignation pétrographique, même détaillée, d'une roche ne permettant pas de prévoir ses propriétés magnétiques, les géophysiciens ont tenté de parvenir à cette prévision en faisant eux-mêmes la minéralogie magnétique des roches. Le compte rendu de ces recherches est une des parties les plus chargées de la littérature relative à notre sujet. Des chapitres importants de plusieurs Mémoires relativement récents [5, 13, 19, 21, 30, 39] sont consacrés à cette question que nous résumons à l'extrême. Des minéraux sont diamagnétiques et certaines roches, des roches sédimentaires seulement (gypses, sel gemme, calcaires et sables purs), sont globalement diamagnétiques. D'autres minéraux plus abondants sont paramagnétiques et certaines roches, sédimentaires et cristallines, sont globalement paramagnétiques. Mais les minéraux de beaucoup les plus importants, au point de vue des propriétés magnétiques, sont les ferromagnétiques (magnétite, titanomagnétites, pyrrhotine). L'étude de leur composition chimique a révélé une complication considérable sur laquelle nous reviendrons à la fin du chapitre relatif aux points de Curie. Reste un problème de pure physique, en partie indépendant du détail de la composition chimique de ces minéraux; ceux-ci sont, en effet, généralement dispersés dans la roche en cristaux de toutes dimensions et de toutes formes ([5], p. 399) et cette forme joue un rôle essentiel au point de vue magnétique. On peut traiter par le calcul des cas simples. Le plus simple, déjà très parlant, est celui d'une roche qui serait constituée par un ensemble amagnétique contenant des grains ferromagnétiques sphériques de susceptibilité vraie k_0, de diamètre quelconque, bien dispersés dans le milieu et de concentration s faible, quelques centièmes au maximum (s, rapport du volume v de l'ensemble des grains au volume V de l'échantillon considéré). Dans ces conditions, chaque grain se trouve dans le champ magnétique résultant du champ imposé H et de son propre champ démagnétisant, en négligeant l'effet, qu'on peut montrer faible, des autres grains; et l'échantillon entier se comporte comme s'il avait, dans le champ H, une susceptibilité apparente globale $k = \frac{k_0 s}{1 + \frac{4}{3}\pi k_0}$;

pour $k_0 \gg 1$, la susceptibilité globale k tend vers $\frac{3s}{4\pi}$, limite supérieure de k qui ne dépend que de la concentration en éléments ferromagnétiques, quel que soit le détail de leur nature chimique.

Un problème plus général a été traité par R. Chevallier [2], celui de grains isotropes, ellipsoïdaux, semblables, de facteurs démagnétisants L, M, N suivant les trois directions principales de l'ellipsoïde. R. Chevallier tient compte de l'effet des autres grains sur un grain donné en admettant qu'ils agissent comme un milieu continu d'aimantation égale à l'aimantation globale effective de l'échantillon considéré. Son calcul, modifié par G. Grenet [11]

puis J. Coulomb [6], montre que l'échantillon se comporte comme un milieu homogène de susceptibilité apparente globale k, donnée par $\frac{1}{k} = \frac{1}{k_0} + \frac{m}{S}$, avec $m = \frac{1-v}{v}$ et $3S = \frac{k_0}{1+k_0 L} + \frac{k_0}{1+k_0 M} + \frac{k_0}{1+k_0 N}$. Comme précédemment, l'effet de la susceptibilité vraie k_0 tend à disparaître dès que k_0 est suffisamment forte. La forme des grains intervient par S, la susceptibilité k étant, toutes choses égales, minimum pour des grains sphériques $L = M = N$.

Le cas réel des roches est évidemment bien plus compliqué, les grains étant de formes variées et de susceptibilités différentes. J. Kœnigsberger [19], puis T. Nagata ([26], p. 25) l'ont abordé en partant de calculs de F. Ollendorf, mais leur considération de facteur démagnétisant moyen est très discutable, ce qui me paraît enlever beaucoup d'intérêt à leur résultat.

Finalement, le cas simple des grains sphériques, qui donne une limite inférieure de k, pour k_0 donné, conduit à un ordre de grandeur de $2\,500.10^{-6}$ par unité pour-cent de minéral fortement ferromagnétique. C'est l'ordre de grandeur des susceptibilités observées dans les essais faits sur des roches synthétiques constituées par des grains de magnétite (artificielle ou cristaux broyés), dilués dans des corps inertes [19, 30]. Cet ordre de grandeur s'observe aussi dans les roches, à partir d'évaluations très grossières des minéraux ferromagnétiques. Mais ces résultats doivent être considérés comme qualitatifs; toute prévision minéralogique de susceptibilité est encore impossible.

Quelques auteurs ont fait la remarque, qui prendra toute son importance plus loin, que si le diamètre des grains magnétiques devenait très petit, la susceptibilité diminuait nettement par rapport à la prévision ([21], p. 123) [4, 30]; dans le même sens, on a observé que des roches vitrifiées par fusion au laboratoire sont nettement moins magnétiques que les roches dont elles proviennent, la susceptibilité croissant quand la cristallisation se poursuit par recuit ([5], p. 401). G. Grenet cependant trouve qu'il n'y aurait pas de différence systématique entre les susceptibilités des roches grenues, microgrenues, microlithiques et vitreuses ([10], p. 31). Dans les laves étudiées par R. Chevallier, les éléments ferromagnétiques fins sont des granules de 1 à 100 μ de diamètre ([5], p. 400); dans des varves pléistocènes étudiées par J. W. Graham au microscope électronique [9], ces particules ont des diamètres de 0,01 à 5 μ, les diamètres les plus fréquents étant compris entre 0,1 et 0,5 μ.

Dans un autre ordre d'idées, la susceptibilité globale peut présenter une certaine anisotropie dans le cas des roches schisteuses ou fluidales. Cet effet est signalé en plusieurs endroits [15] ([10], p. 71). Il peut avoir été exagéré par les procédés de mesure (magnétomètre).

2° *Variation de $\chi = f(H)$ à la température ordinaire.* — La susceptibilité magnétique globale des terres cuites et des roches varie souvent nettement en fonction du champ, à température constante; des tableaux et des courbes illustrant ces variations ont été publiés [14, 26, 30]. Des susceptibilités constantes s'observent sur des corps peu magnétiques, il s'agit alors de roches à éléments tous para ou diamagnétiques; on trouverait des cas de décroissance [30], mais, en règle générale, la susceptibilité croît avec le champ jusqu'à des champs assez élevés, non atteints dans beaucoup de mesures. La variation peut être importante; pour un assez grand nombre de roches, K. Puzicha trouve une augmentation moyenne de 65 pour 100 pour H variant de 0 à 230 Oe, le maximum étant observé entre 20 et 220 Oe [30]. Il ne semble pas que ce phénomène mérite l'attention qu'on lui a souvent apportée : l'allure de la variation de la susceptibilité apparente dépend à la fois de celles des susceptibilités vraies des éléments ferromagnétiques et de la forme statistique des grains; elle ne caractérise rien de bien défini. Cette étude ne paraît donc pas avoir le pouvoir d'analyse des minéraux ferromagnétiques qu'on aurait pu espérer; elle ne fait que souligner le caractère plus ou moins franchement ferromagnétique du corps et l'irrégularité de forme des grains.

Récemment, T. Nagata [27] a pu tracer, pour des roches volcaniques variées, des courbes d'aimantation jusqu'à 4 000 Oe. Il trouve comme ordre de grandeur de l'aimantation spécifique σ maximum : 0,6 à 3 u. e. m.

3° *Variation $\chi = f(T)$ à champ constant.* — Des analyses thermomagnétiques de nombreux échantillons de roches ont été faites à plusieurs reprises. Après celles de Allan, Honda et Takagi, Jacquet, deux importantes études sont celles de R. Chevallier et J. Pierre [5] et celle plus récente de T. Nagata [26]; l'une et l'autre portent sur des roches volcaniques et ont été poussées jusque vers 700° C, les champs utilisés ont été de l'ordre de 100 Oe dans la première et de 2 Oe dans la seconde.

Deux difficultés se présentent dans l'interprétation des courbes obtenues. D'abord la roche chauffée se modifie et des essais successifs sur le même échantillon donnent des courbes différentes ne correspondant plus au corps initial. Une autre complication vient de l'aimantation thermorémanente acquise par refroidissement en champ magnétique dans le cas des mesures à la balance de Curie.

Pour une roche contenant des grains sphériques d'un ferromagnétique fort, la courbe thermomagnétique doit tendre vers un palier se terminant par une chute rapide vers le point de Curie ferromagnétique, supposé bien défini, de la substance. En fait, on observe soit des courbes de ce type, mais avec

une partie arrondie en fin de chute correspondant à un point de Curie mal défini (et dans les champs faibles la possibilité d'une augmentation de χ au début) (*fig.* 1 A), soit des courbes à plusieurs arcs (*fig.* 1 B) qu'on peut interpréter comme résultant

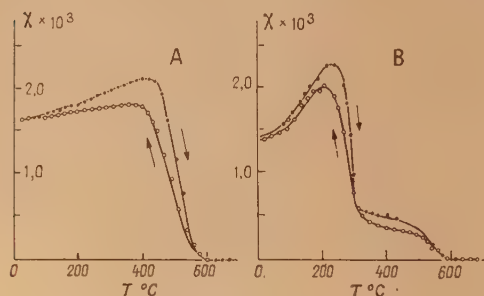


Fig. 1. — Variation $\chi = f(T)$ (T. Nagata [26]).
Laves basaltiques.

de la présence de plusieurs substances de points de Curie différents, eux aussi mal définis généralement; R. Chevallier et J. Pierre observent parfois des portions de courbes à chute continue qui les amènent à définir un « point de Curie équivalent » ([5], p. 435).

Si les minéraux magnétiques des roches se réduisaient à quelques corps bien définis, et stables en fonction de la température, les points de Curie observés, qui seraient d'ailleurs bien définis aussi, se retrouveraient de roches en roches et identifieraient ces minéraux, la courbe devant donner d'ailleurs une idée de leurs pourcentages. Il n'en est pas ainsi pratiquement. R. Chevallier et J. Pierre ont nettement montré que les « points de Curie » observés sur un grand nombre de roches volcaniques couvrent toute l'échelle des températures de la température ordinaire jusqu'à 580° C, point de Curie de la magnétite pure (dans les terres cuites le point de Curie supérieur observé est souvent 670° C). D'autre part, ils ont pu, par recuit d'une lave donnée, faire rétrograder progressivement ses points de Curie (variations atteignant 150°). Enfin, examinant des échantillons (39 au total) pris en divers points d'une même coulée de laves de l'Etna, ils ont montré que les courbes thermomagnétiques formaient un réseau régulier entre une courbe à point de Curie principal bas et une autre à point de Curie proche de celui de la magnétite; des échantillons pris dans une même carrière peuvent présenter des différences aussi grandes que celles observées sur toute la coulée. Ils sont ainsi conduits à conclure que les éléments magnétiques des roches sont des solutions solides, idée déjà soutenue par Ch. Jacquet à la suite d'une étude sur des roches volcaniques d'Auvergne. On aurait là en même temps l'explication des arrondis signalés vers les points de Curie conventionnels. S'appuyant sur des résultats de W. Kopp et A. Brun, R. Chevallier et J. Pierre concluent en tentant une interprétation générale de la composition des minéraux ferromagnétiques des roches volcaniques, solutions solides des corps Fe_2O_3, FeO et TiO_2.

Cette conclusion, dont les détails peuvent être discutés, semble devoir être généralisée de la façon suivante. Une roche forme un milieu à grand nombre de constituants chimiques; outre Fe_2O_3, FeO et TiO_2, elles contiennent des oxydes basiques tels que K_2O, Na_2O, MgO, Al_2O_3, ... et les études des chimistes (celles des écoles françaises de G. Chaudron et H. Forestier en particulier) ont montré que ces corps étaient susceptibles de donner, par des réactions à l'état solide dont l'étude est si active actuellement, une variété étonnante de composés définis et de solutions solides, parmi lesquels tout le groupe des ferrites peu évoqué jusqu'ici par les géophysiciens. Par exemple, un travail récent de E. Pouillard [29] insiste sur la facilité avec laquelle les oxydes de Fer Fe_2O_3 et Fe_3O_4 subissent des substitutions diverses donnant des solutions solides à propriétés magnétiques progressivement différentes. Ainsi le système Fe_2O_3, FeO, TiO_2 qu'il étudie en détail est susceptible de fournir plusieurs composés définis, des solutions solides limitées, des solutions solides totales, dont il donne le détail et dont il donne aussi les points de Curie ou les intervalles de variation de ces points. C'est, éclairée d'un coup, toute la chimie d'un groupe important de corps comprenant les ilménites et les titanomagnétites, corps qui sont des constituants magnétiquement importants des roches. Ainsi, le chimiste partant de ces trois oxydes seulement crée une variété déjà considérable de minéraux ferromagnétiques ayant des points de Curie étalés sur une grande étendue. Si l'on ajoute alors toutes les possibilités venant des autres constituants des roches, on comprend que tout essai pour établir la composition minéralogique des éléments magnétiques d'une roche soit voué à l'échec et que la recherche des points de Curie ne puisse pas apporter d'aide vraiment efficace dans cette détermination. L'espoir d'arriver à la connaissance minéralogique des roches pour en déduire ensuite tout le comportement magnétique, paraît vain. Tout compte fait, la structure de la roche, la dimension de ses grains ferromagnétiques en particulier, semble être, à certains points de vue, un caractère bien plus important que la composition chimique elle-même.

Cependant, la détermination des points de Curie effectifs, approchés, garde un certain intérêt au point de vue de l'étude des rémanences, qui donnera, d'ailleurs comme on le verra, d'autres procédés de détermination de ces points (procédés qui seront particulièrement utiles pour les terres cuites), la distinction des roches à point de Curie bas, de celles à

points de Curie plus élevés, est considérée comme de plus en plus importante pour les applications géophysiques [20]. Au point de vue, d'autre part, de la physique de l'écorce terrestre, la connaissance des points de Curie est essentielle pour tenter une prévision de l'état magnétique des couches dont la température croît avec la profondeur.

3. **Aimantation rémanente isotherme (A.R.I.).** — 1° *Cycles d'hystérésis.* — L'hystérésis apparaît nettement, dans toute mesure un peu précise d'aimantation induite globale sur la plupart des terres cuites et des roches volcaniques; plusieurs auteurs ont publié des cycles, qui sont toujours très effilés, correspondant à des corps et à des champs limites variés [26, 30].

Au point de vue des applications, ces cycles d'hystérésis proprement dits (aimantations mesurées dans le champ imposé) ne semblent pas présenter beaucoup d'intérêt; ils dépendent encore de la nature des ferromagnétiques et de la forme des grains. Ce sont seulement les aimantations rémanentes globales qui retiendront notre attention. Une telle aimantation σ_r correspondra, pour un échantillon donné, à une température donnée (presque toujours la température ordinaire 20°, conventionnellement) et au champ maximum H (champ extérieur) qui l'a provoquée. Strictement, il y aura toujours lieu de préciser lequel des deux mécanismes habituels a été utilisé : ou champ croissant de zéro à H puis ramené à zéro, ou cycles d'amplitude H avec retour final à zéro. C'est une telle aimantation que nous qualifierons, suivant la notation de L. Néel, de A. R. I.

La valeur du champ coercitif relevé sur les courbes d'hystérésis présente un certain intérêt. Pour des roches volcaniques variées, T. Nagata, dans un travail déjà cité [27], observe des champs coercitifs compris entre 60 et 450 Oe pour un champ maximum de 4 000 Oe ne réalisant pas franchement la saturation. Pour des champs de l'ordre de 20 Oe, ces champs coercitifs varient entre 0,5 et 2,5 Oe.

2° *Traînage magnétique.* — En réalité, l'aimantation σ_r n'est pas bien définie si l'on ne précise pas le temps d'action du champ H et le temps écoulé entre la suppression de ce champ et le moment de la mesure. Terres cuites et roches présentent, en effet, une viscosité magnétique marquée qui a particulièrement retenu l'attention de L. Néel dans son étude théorique [28].

Ses effets avaient déjà été notés dans d'intéressantes observations [23] quand je l'ai observée et étudiée systématiquement, tant à l'établissement du champ qu'à sa suppression, dans des mesures faites sur des échantillons cylindriques au moyen d'un bon magnétomètre à bobines. Le corps, parfaitement désaimanté, étant en place, on établit un champ H à l'instant zéro. L'aimantation induite immédiatement acquise correspond à la susceptibilité du corps; puis l'aimantation croît progressivement, cette croissance restant mesurable après des heures et même des jours. Lorsqu'on supprime le champ H, l'aimantation diminue brusquement d'une quantité correspondant sensiblement à l'aimantation brusque initiale et il reste ainsi une aimantation rémanente visqueuse, d'autant plus forte, toutes choses égales, que l'action du champ a été plus prolongée ([40], § 73). Pour beaucoup de terres cuites, l'effet est relativement très faible dans des champs de quelques Oersted; il peut être important pour des roches; dans un essai sur un basalte ([40], § 91) l'aimantation provoquée par un champ de 1 Oe passait de $4{,}45 . 10^{-4}$ à l'établissement du champ, à $6{,}5 . 10^{-4}$ au bout de quatre jours.

Le champ magnétique étant supprimé, l'aimantation visqueuse restante décroît progressivement. Il en est de même pour une aimantation rémanente acquise par action brève d'un champ un peu fort; c'est ce cas qui a été le plus souvent étudié. Je n'ai pas essayé jusqu'ici de faire la distinction, qui pourrait être intéressante, entre les deux mécanismes. Ce phénomène est général et très ample; je l'ai observé sur toutes les terres cuites que j'ai étudiées et sur des roches ([40], § 73). E. F. Herroun et A. F. Hallimond [14] ont donné trois courbes de décroissance de σ_r en fonction du temps θ, pour une dolérite aimantée par un champ de 25 Oe et une tholéiite aimantée successivement dans les champs de 88 et 56 Oe et ils ont observé que la décroissance était sensiblement linéaire en log θ. Dans ces essais, la diminution au bout de quatre jours était de l'ordre du tiers de la valeur mesurée 1 mn après la suppression du champ. L. Néel observe la même loi en log θ sur les quelques résultats de mesures que j'ai publiés [28]. J'ai fait quelques observations sur de longues durées; par exemple, une brique ordinaire (C_1), qui, ayant acquis par action d'un champ de 160 Oe un moment rémanent de 2,23 u.e.m., mesuré par induction 2 mn après la suppression du champ, présente des moments successifs de 2,06 après quatre jours, 1,96 après un mois, 1,82 après un an et 1,71 après sept ans. Mais, dans ces essais de longue durée, l'effet de temps interfère avec l'effet de température d'après les développements de L. Néel [28]. Je considère qu'il faut, à la lumière de ses idées, reprendre une expérimentation soignée sur le traînage magnétique de quelques corps définis, comme des ferrites ou des roches synthétiques à magnétite, puis sur des roches et des terres cuites, en séparant l'effet de temps de celui de température et aussi, en définissant bien les instants origine et en utilisant des corps exactement désaimantés au préalable, ce qui n'a pas toujours été fait dans les essais initiaux.

En ce qui concerne les recherches sur le champ fossile (que ce soit à partir d'aimantations thermo-

rémanentes, ou de particules orientées), on conçoit que ces phénomènes d'aimantation et de désaimantation visqueuse soient graves, les temps considérés en géomagnétisme étant très grands et il est évident que des corps très sensibles à ces aimantations sont d'avance sans intérêt comme témoins fidèles du champ ancien d'une époque donnée.

3° *Courbes de rémanences isothermes.* — Il est intéressant de suivre la variation, en fonction de H, de l'aimantation rémanente σ_r acquise par un échantillon, à la température ordinaire, dans des conditions données (cycles ou champ simple, temps d'action et de repos avant la mesure), dans des champs H successifs croissants. La courbe de σ_r en fonction de H se compose d'une partie d'allure parabolique, suivie après une droite d'inflexion d'une courbe de saturation. Dans les champs faibles, généralement considérés en géomagnétisme, le phénomène est entièrement caractérisé par le paramètre b de la relation $\sigma_r = bH^2$, relative à la partie initiale de la courbe. Pour le sesquioxyde de fer, disons pour un certain échantillon de sesquioxyde de fer en poudre agglomérée et stabilisé par recuit [33] on a : $b = 3.10^{-10}$ u. e. m. (susceptibilité initiale $\chi = 27.10^{-6}$) (*fig.* 2). Pour des terres cuites de

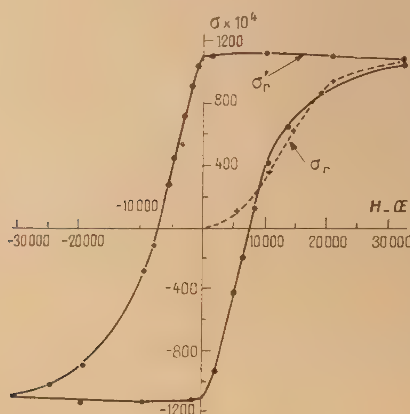


Fig. 2. — Fe_2O_3. A. R. I. (J. Roquet [33]).
Courbe de rémanence : $\sigma_r = f(H)$.
Cycle de rémanence : $\sigma'_r = f(H)$.

susceptibilités χ de l'ordre de 20.10^{-6}, b est de l'ordre de 10^{-8} à 10^{-9}. Pour des roches volcaniques, les valeurs de b sont couramment de l'ordre de 10^{-5} à 10 [illegible].

Les aimantations rémanentes de champs intenses ont été étudiées, en relation avec le problème de l'aimantation des roches par les courants dus à la foudre. Pour les corps précédemment cités, elles sont de l'ordre de 10^{-1} u. e. m. pour le sesquioxyde, 10^{-2} pour les terres cuites et de l'ordre de quelques unités e. m. pour les roches volcaniques ([10], p. 59), [14, 30, 33, 34].

4° *Stabilité de l'A. R. I. : désaimantation par champs opposés.* — L'aimantation rémanente isotherme, on l'a vu, diminue spontanément en fonction du temps, même en l'absence de tout champ magnétique extérieur. Si l'on considère une aimantation acquise depuis plusieurs jours, cette variation peut être négligée. Dans ces conditions, faisons agir sur l'échantillon portant une telle aimantation σ_r acquise dans un champ H_0, des champs successifs H croissant en valeur absolue et opposés à l'aimantation et mesurons chaque fois l'aimantation rémanente restante après suppression du champ H (bien entendu, il faut préciser encore les durées d'action et le temps s'écoulant avant la mesure). Si l'on fait varier H jusqu'à $-H_0$, puis si l'on fait agir à nouveau H dans le sens initial, les points $\sigma'_r = f(H)$ constituent un *cycle de rémanence* que l'on peut compléter par quelques essais correspondant à des valeurs décroissantes de H entre H_0 et zéro. J'ai tracé de tels cycles de rémanence pour les terres cuites [40]; Mlle J. Roquet l'a fait récemment pour le sesquioxyde de fer [33] (*fig.* 2). On observe que les branches de désaimantation au voisinage de $H = 0$ sont presque linéaires et de forte pente, alors que la pente de la courbe de rémanence initiale est nulle vers $H = 0$. Ainsi, l'A. R. I. est sensible à des champs opposés très faibles qui ne laisseraient pas de rémanence mesurable sur le corps non aimanté. Une caractéristique numérique de ces cycles est le champ H_d (champ de désaimantation) qui ramène à zéro l'aimantation du corps (mesurée dans un champ nul). C'est une sorte de champ coercitif de l'A. R. I. Quelques résultats récents de Mlle Roquet sur une terre cuite illustrent la variation de H_d en fonction de H_0 [36]. Pour une comparaison ultérieure, il est intéressant de noter que ce champ H_d est toujours inférieur au champ magnétisant H_0.

5° *Disparition de l'A. R. I. par chauffage.* — Un corps portant une A. R. I. sensiblement stabilisée, σ_r est porté à une température T, en principe dans un champ extérieur nul. On le ramène à la température ordinaire et l'on mesure son aimantation rémanente restante σ'_T. On fait croître progressivement T. Strictement, la durée du séjour à la température T intervient, mais relativement peu et un réchauffement renouvelé à une température T précédemment atteinte est pratiquement sans effet.

Des courbes de σ'_T en fonction de T pour différentes valeurs de l'aimantation initiale ont été publiées pour des terres cuites [35, 40]. Ces courbes, dont l'allure est très différente de celles obtenues sur les mêmes corps par analyse thermomagnétique ont, pour des corps définis, une forme simple carac-

térisée par une décroissance rapide au voisinage de la température ordinaire et une concavité vers le haut, l'ordonnée nulle marquant le point de Curie du corps; pour des corps à composition complexe comme l'est une terre cuite (*fig.* 3 B) elles présentent

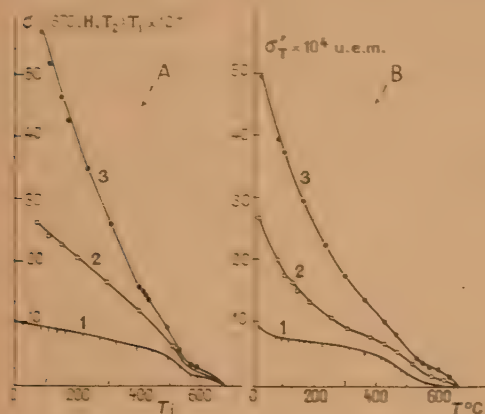


Fig. 3. — Désaimantation par chauffe. Terre cuite.
A. A. T. R., moyenne et forte $\sigma(670, H, T_2)\ T_1$ en $f(T_1)$:
1. $H =$ [illegible] Oe; $T_2 =$ [illegible] C; 2. $H =$ [illegible] Oe, $T_2 =$ [illegible] C.;
3, $H = 7700$ Oe, $T_2 = 90°$ C.
B. A. R. I., moyenne et forte : $\sigma'_T = f(T)$.
Champs magnétisants initiaux : 1, 1470 Oe; 2, 7600 Oe; 3, 26 800 Oe.

des arcs correspondant à des points de Curie inférieurs plus ou moins nettement marqués.

La conclusion, intéressante en géophysique, est que des réchauffements modérés ont un effet relativement grand sur une A. R. I., même sur un corps à point de Curie élevé ($Fe_2O_3\alpha$).

4. Aimantation thermorémanente A. T. R. — Les premières observations sur le phénomène sont très anciennes; Melloni (1853), Gherardi (1862), Folgheraiter (1890) ont montré expérimentalement que des roches ou des terres cuites chauffées au rouge et refroidies dans le champ magnétique terrestre s'aimantaient et que l'aimantation ainsi acquise était dirigée comme le champ, qu'elle était relativement forte, étant donné la faible valeur de ce champ, et remarquablement stable. Ultérieurement, ces principes ont été appliqués en géomagnétisme dans un grand nombre de travaux. Plus tard, les chimistes étudiant le sesquioxyde de fer et les ferrites à la balance de Curie ont retrouvé ce phénomène : c'est l'aimantation à chaud de H. Forestier [7, 24, 29].

La thermorémanence constitue de beaucoup le chapitre le plus important et le plus intéressant dans l'étude des propriétés magnétiques des roches volcaniques et des terres cuites où elle est générale. Sans doute n'est-elle pas, comme l'affirme T. Nagata [27], absolument spéciale à ces corps naturels, mais elle constitue, en tout cas chez eux, une particularité remarquable.

Pendant longtemps les géophysiciens ont davantage cherché à se servir de la thermorémanence qu'à l'étudier systématiquement. Avec K. Puzicha [30], J. Kœnigsberger [17, 18, 21, 22], commence vraiment un travail méthodique, riche en résultats et en conséquences pour les recherches de géomagnétisme fossile. J'ai ensuite étudié les mêmes problèmes sur les terres cuites naturelles, y compris les briques tout à fait ordinaires, mais surtout sur des argiles fines moulées en cylindres et cuites dans des conditions variées de température, d'atmosphère du four, de champ magnétique [40, 41]. Ultérieurement, une étude analogue a été entreprise par Mlle Roquet sur le sesquioxyde de fer rhomboédrique [32] en même temps que des essais nouveaux sur les terres cuites, surtout en ce qui concerne l'effet de champs intenses [34]. J'exposerai d'abord les résultats ainsi obtenus et je reviendrai ensuite sur le cas des roches.

1° *Terres cuites stabilisées. A. T. R. totale.* — La plupart des essais comporteront des chauffes et des refroidissements; j'attache une grosse importance à ce que ces opérations ne provoquent plus de variations irréversibles dans la composition de la terre cuite, au moins dans ses éléments ferromagnétiques. Cette stabilisation est assez générale pour des terres, cuites à température relativement élevée et pendant un temps assez long, ce qui est le cas de toutes les pièces céramiques, y compris les terres cuites grossières. Au laboratoire, les cuissons d'essais sont souvent plus rapides et des recuits sont souvent nécessaires; il est parfois indispensable aussi d'opérer en atmosphère définie, neutre par exemple, pour obtenir la stabilité cherchée.

Admettons au départ comme un fait expérimental que toute terre cuite, réchauffée puis refroidie en *champ magnétique nul*, est rigoureusement désaimantée dès que sa température a dépassé une certaine valeur T_0. Cette température est souvent 670° C et dans tout ce qui suit, au lieu de T_0, j'emploierai cette valeur 670° plus parlante. L'expérience de base est la suivante : on chauffe une terre cuite (échantillon cylindrique ou brique ordinaire) jusqu'à 670° et on la laisse se refroidir dans un champ magnétique H donné, qui peut être très faible; c'est par exemple le champ magnétique terrestre, soigneusement mesuré là où se trouve l'objet. Le corps étant revenu à la température ordinaire, que nous supposerons toujours égale à [illegible], il porte un moment magnétique permanent que l'on mesure. On observe les faits suivants :

— le moment est dirigé dans l'objet comme l'était le champ agissant au refroidissement;

— le moment ne change pas par manipulations dans le champ terrestre;

— le moment est le même si l'on reprend une nouvelle chauffe en changeant l'orientation du corps par rapport au champ (terre cuite stable par hypothèse, non franchement anisotrope dans son ensemble; les champs démagnétisants liés à la forme de l'objet sont insignifiants);

— le moment est le même quel que soit le champ qui pouvait agir sur le corps pendant la chauffe;

— le moment reste le même si la chauffe a été poussée au delà de 670° et quel que soit le champ ayant agi de la température supérieure de chauffe à 670°;

— enfin, mais avec quelques réserves (une expérimentation fine restant à faire) le moment ne dépend pas, pratiquement, de la vitesse de refroidissement.

Désignons par $\sigma_{(670, H, 20)}$ l'aimantation spécifique globale du corps (moment moyen par gramme); nous la qualifierons de totale pour indiquer que le champ a agi pendant tout le refroidissement.

2° *Variation de l'A. T. R. totale en fonction du champ magnétisant.* — L'opération d'aimantation par refroidissement de 670 à 20° dans un champ magnétique est répétée pour différentes valeurs de H. Des courbes de variation correspondantes, $\sigma_{(670, H, 20)}$ en fonction de H, ont été établies pour des terres cuites et pour des champs relativement faibles (jusqu'à 40 Oe environ) ([40], § 55) et plus récemment pour du sesquioxyde de fer et pour une terre cuite, les essais ayant été poussés jusqu'à des champs élevés (7 700 Oe) [34].

Champs très faibles. — Dans la région des champs très faibles, de l'ordre de l'Oersted, l'A. T. R. $\sigma_{(670, H, 20)}$ est proportionnelle au champ. Elle présente le caractère remarquable d'être relativement élevée. Pour un objet donné, le rapport $\frac{\sigma_{(670, H, 20)}}{H}$, qui a les dimensions d'une susceptibilité massique, est grand par rapport à la susceptibilité de l'objet, mesurée à 20° et considérable vis-à-vis du quotient (extrapolé vers les champs faibles), $\frac{\sigma_r}{H}$, σ_r étant l'A. R. I. que laisserait à 20° l'action brève du champ H. Par exemple, on a, pour H de l'ordre de l'Oersted,

	$\frac{\sigma_{(670, H, 20)}}{H}$.	χ.	$\frac{\sigma_r}{H}$.
Fe_2O_3 (échantillon n° 4)			
[32]	$3,7.10^{-4}$	27.10^{-6}	3.10^{-10}
Terre cuite [40, § 55]	1,2 »	20 »	3.10^{-8}
	190 »	400 »	–
» [34]	1,0 »	20 »	1.10^{-9}
Brique ordinaire	10 »	–	2.10^{-9}

Champs moyens. — Un autre fait remarquable apparaît immédiatement : dans les champs de quelques Oersted, l'A. T. R. totale croît moins vite que le champ et bientôt beaucoup moins vite (*fig.* 4).

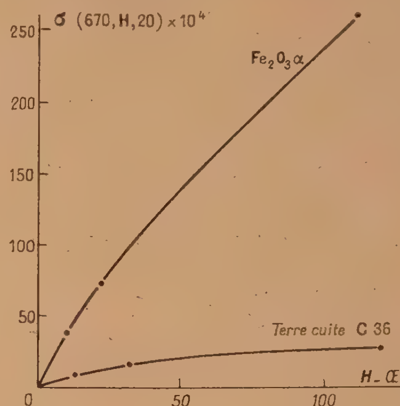


Fig. 4.
A. T. R. : $\sigma_{(670, H, 20)}$ en fonction de H (J. Roquet).
Champs faibles et moyens.

Ainsi, la variation en fonction du champ est très différente de celle de l'aimantation induite et de la rémanence qui croissent, dans cette région, presque linéairement pour la première et beaucoup plus vite que le champ pour la seconde.

Champs forts. — Il est intéressant de comparer l'A. T. R. à l'A. R. I. Les deux aimantations tendent vers une intensité de saturation qui pourrait être commune, l'A. T. R. restant toujours supérieure à l'A. R. I. pour un champ donné (*fig.* 5). Pour la

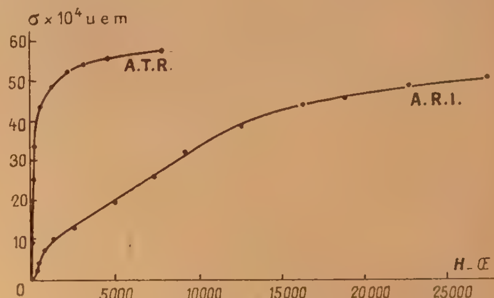


Fig. 5.
Terre cuite. A. T. R. et A. R. I. en fonction de H.
(J. Roquet [34]). Champs forts.

terre cuite étudiée par M[lle] Roquet [34], cette saturation est presque atteinte pour l'A. T. R. dans le champ maximum utilisé, de 7 700 Oe; elle n'est pas atteinte encore pour l'A. R. I. dans le champ de 26 800 Oe. L'aimantation rémanente à saturation

reste faible : de l'ordre de 1000.10^{-6} u. e. m. pour $Fe_2O_3\alpha$, 60.10^{-6} pour la terre cuite. Ainsi, les deux mécanismes A. T. R. et A. R. I. si différents dans les champs faibles, semblent converger vers un même effet dans les champs très forts.

3° *Aimantations partielles. Loi d'additivité.* — Un objet donné étant réchauffé à 670°, on peut ne faire agir le champ H magnétisant que dans un intervalle donné de température, de T_1 à T_2, le champ agissant dans les deux intervalles 670°-T_1 et T_2-20° étant rendu nul. Désignons par $\sigma_{(T_1, H, T_2)}$ l'aimantation spécifique globale rémanente ainsi acquise, mesurée à la température ordinaire :

— cas de $T_2 = 20°$.

Dans des essais successifs, faisons varier T_1, T_2 étant toujours la température ordinaire et H ayant une valeur fixée. L'aimantation acquise $\sigma_{(T_1, H, 20°)}$ (que j'ai parfois appelée aimantation inférieure relative à T_1 dans le champ H) croît avec T_1 d'abord lentement, puis rapidement et atteint un palier à la température T_0 de désaimantation totale précédemment définie. A partir de T_0, elle a évidemment atteint la valeur $\sigma_{(670, H, 20)}$ ou aimantation totale. L'expérience montre qu'il est inutile de revenir chaque fois à 670°; on arriverait au même résultat si, partant d'une terre cuite préalablement désaimantée, on la portait à T_1 ou au-dessus de T_1, puis la laissait refroidir de T_1 à 20° en champ H et si l'on répétait cette opération pour T_1 de plus en plus élevé. L'accord de ces deux séries d'essais suppose que la température T_1 mesurée est bien celle de l'échantillon, lui-même à température uniforme; sinon l'erreur commise dans l'évaluation de T_1 n'est pas la même dans les deux cas et il pourrait y avoir un léger désaccord apparent dans les valeurs trouvées pour une même température T_1.

— cas de $T_1 = 670°$.

Faisons, au contraire, agir le champ dès 670° et faisons varier T_2 dans des essais successifs. L'aimantation ainsi acquise sera désignée par $\sigma_{(670, H, T_2)}$ (aimantation supérieure par rapport à T_2, dans le champ H). L'aimantation nulle pour $T_2 = 670°$ croît quand T_2 décroît pour atteindre évidemment la valeur de l'aimantation totale $\sigma_{(670, H, 20)}$ quand $T_2 = 20°$. Des essais nombreux, la plupart d'ailleurs indirects, comme on le verra plus loin, montrent que les deux courbes sont symétriques par rapport à une parallèle à l'axe des T passant par l'ordonnée moyenne, ce qu'on peut traduire par la relation

$$\sigma_{(670, H, 20)} = \sigma_{(670, H, T_1)} + \sigma_{(T_1, H, 20)}.$$

Généralisation. Loi d'additivité. — On peut découper l'intervalle de température en plus de deux intervalles partiels limités par les températures 670°, T_1, T_2, ..., 20°. On a vérifié avec une précision relativement grande (1 pour 100) qu'on avait alors (cas de trois intervalles) [37] :

$$\sigma_{(670, H, 20)} = \sigma_{(670, H, T_1)} + \sigma_{(T_1, H, T_2)} + \sigma_{(T_2, H, 20)}.$$

Les relations précédentes valent-elles hors de l'intervalle de proportionnalité de l'A. T. R. au champ H ? Elles n'ont pas été étudiées, jusqu'ici, franchement hors de cette région; d'une part parce que les applications géomagnétiques correspondent toujours à des champs très faibles et que, d'ailleurs, la loi d'additivité sous sa forme directe n'est pas utilisée en fait, d'autre part à cause de la difficulté de maintenir un four pendant des heures dans un champ un peu intense, constant, et reproductible d'une expérience à l'autre.

4° *Stabilité dans le temps de l'aimantation thermo-rémanente.* — De très nombreux essais sur des terres cuites au laboratoire, sur des briques ordinaires et récemment sur un échantillon de sesquioxyde de fer, ont montré une stabilité tout à fait remarquable de l'A. T. R. Un tel moment, provoqué au laboratoire et mesuré dès la sortie du four de l'objet, ne nous a jamais montré de variation franche dépassant la limite de précision des appareils, cette précision étant telle qu'elle permet une mesure des variations apportées par traînage magnétique (A.R.I. visqueuse) dans le champ terrestre où sont abandonnés les objets et par deux effets de température qui seront étudiés (réversible et irréversible). Compte tenu de ces légères variations, facilement isolables, la stabilité de l'A. T. R. me paraît totale, certaines observations étant maintenant poursuivies sur une dizaine d'années. Précisons qu'il s'agit d'objets conservés au laboratoire et d'A. T. R. acquises en champs relativement faibles. Le comportement de l'A. T. R. est donc, à ce point de vue aussi, très différent de celui de l'A. R. I., à évolution spontanée si marquée.

5° *Désaimantation par champs opposés.* — De nombreux essais ont été faits [36, 40], tant sur les terres cuites que sur le sesquioxyde de fer, dans lesquels on a opposé, à une A. T. R., des champs magnétiques croissants, agissant pendant un temps donné et mesuré chaque fois le moment magnétique résultant.

Champs faibles. — Des champs de quelques dizaines d'Oersted pour les terres cuites (quelques centaines pour $Fe_2O_3\alpha$) n'ont aucune action mesurable sur l'A. T. R., quelle que soit la direction qu'on leur donne par rapport à celle de cette A. T. R. On observera que ces champs peuvent être de beaucoup supérieurs au champ H ayant provoqué l'A. T. R.

Champs moyens. — Des champs de plusieurs centaines d'Oersted pour les terres cuites (plusieurs milliers pour $Fe_2O_3\alpha$) modifient le moment total observé d'un corps portant initialement une A. T. R.

pure. En étudiant l'effet de cycles de rémanence, comme on l'a fait pour l'A. R. I., on voit que l'effet est double; tout se passe comme si le champ, d'une part, provoquait une A. R. I. comme il le ferait sur le corps dépourvu d'aimantation, d'autre part réduisait partiellement l'A. T. R. Par exemple, un champ moyen agissant perpendiculairement à l'A. T. R. provoque une A. R. I. (prévisible) suivant cette direction et modifie peu l'A. T. R. D'autre part, j'ai fait à plusieurs reprises l'expérience suivante : par action d'un champ suffisant, agissant en sens opposé à l'A. T. R., on amène le moment magnétique total d'un objet à être nul. On observe alors de jour en jour ce fait assez paradoxal à première vue : une aimantation apparaît spontanément et croît dans le sens de l'A. T. R. initiale. En réalité, l'aimantation n'était pas nulle, mais le corps portait deux aimantations, en quelque sorte indépendantes, un reste d'A. T. R. et une A. R. I. opposée : la première stable, la seconde visqueuse disparaissant progressivement. Le problème de la stabilité propre de l'A. T. R. est ainsi posé; il pourra être étudié par action de champs alternatifs.

Champs très forts. — L'action de champs intenses sur des A. T. R., dues à des champs faibles et forts, qui n'a pas jusqu'ici d'application géophysique n'avait pas été explorée. Récemment M[lle] Roquet en a commencé l'étude sur une terre cuite en comparant d'ailleurs le comportement d'aimantations thermorémanentes et rémanentes isothermes du même ordre de grandeur et elle a donné les courbes de désaimantation correspondantes [36]. Sur ces courbes, on peut relever les champs H_d de désaimantation (disons apparente) considérablement plus élevés que le champ H magnétisant pour les A. T. R. faibles et moyennes (c'est, on l'a vu, l'inverse pour l'A. R. I.); ils se rapprochent de H et l'égalent vers 7 700 Oe et sont alors peu différents de H_d correspondant aux A. R. I. du même ordre de grandeur.

Les faits qui précèdent marquent une nouvelle différence, fondamentale dans les champs faibles, entre l'A. T. R. et l'A. R. I., la première étant insensible à des champs faibles opposés, la seconde très sensible; la différence s'atténue cependant dans les champs très élevés comme elle s'atténuait dans le mécanisme de l'aimantation.

6° *Désaimantation par réchauffement.* — Une étude étendue de ces phénomènes a été faite pour les terres cuites [36, 40, 41] et le sesquioxyde de fer [37].

Cas de l'A. T. R. totale. — Un objet portant une A. T. R. totale $\sigma_{(670, H, 20)}$, mesurée à 20°, est réchauffé à la température T_i et refroidi en *champ nul* jusqu'à 20°. On mesure son moment restant qu'on désignera par $\sigma_{(670, H, 20) T_i}$; on fait varier T_i.

Observons d'abord qu'un réchauffement à T_i, même bref, ayant été effectué, un deuxième réchauffement identique n'a aucun effet nouveau. Donc $\sigma_{(670, H, 20) T_i}$ est une fonction bien définie de T_i. La courbe correspondante descend lentement, puis rapidement et se termine à la température T_0, caractéristique de l'échantillon. Le fait expérimental important est que cette courbe est symétrique

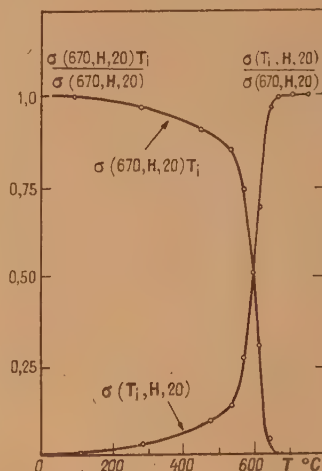


Fig. 6. — Fe_2O_3 α. A. T. R.
Courbe d'aimantation inférieure : $\sigma(T_i, H, 20) = f(T_i)$.
Courbe de désaimantation : $\sigma_{(670, H, 20) T_i} = f(T_i)$.
(Valeurs relatives).

(*fig.* 6) de la courbe d'aimantation partielle inférieure $\sigma_{(T_1, H, 20)}$ en fonction de T_1, par rapport à une parallèle à l'axe des T passant par l'ordonnée $\frac{1}{2}\sigma_{(670, H, 20)}$ (première relation); il en résulte, d'après ce qui a été indiqué précédemment, que les courbes de désaimantation $\sigma_{(670, H, 20) T_i}$ en fonction de T_i et d'aimantation supérieure $\sigma_{(670, H, T_1)}$ en fonction de T_1 coïncident (deuxième relation). La première relation établie depuis longtemps [40] a été démontrée à nouveau dans des essais très précis sur des terres cuites [41] et sur du sesquioxyde de fer [37]. Elle traduit le fait suivant : un réchauffement à T_i fait disparaître la fraction d'aimantation que provoque le champ H agissant de T_i à 20° (première relation) et elle ramène ainsi l'aimantation à ce qu'elle serait si le champ H n'avait agi qu'entre 670° et T_i (deuxième relation).

Cas de l'A. T. R. partielle. — Si maintenant on réchauffe un corps portant une A. T. R. partielle $\sigma_{(T_1, H, T_2)}$, on observe ce fait très important, établi maintenant par un grand nombre d'essais : tout réchauffement à $T_i \leq T_2$ est sans effet; un

réchauffement à $T_i \geq T_1$ fait disparaître toute thermorémanence.

Tous les faits qui viennent d'être établis, relativement au sesquioxyde de fer et à un très grand nombre de terres cuites de composition aussi variée que celle d'une brique ordinaire — ce qui est assez inattendu — révèlent une sorte d'autonomie des moments A. T. R. acquis dans différents intervalles de température. Cette autonomie est réelle et, qui plus est, géométrique si l'on veut. On peut superposer dans un corps des aimantations de direction différente correspondant à différents intervalles de température; chacune semble tout à fait indépendante des autres et, par réchauffement, disparaît pour son propre compte dans son intervalle de température d'acquisition. Par exemple, j'ai fait à plusieurs reprises l'expérience suivante, plus paradoxale encore que celle relative à l'A. T. R. et à l'A. R. I. opposées. Étant donné un corps dont on connaît la loi d'aimantation $\sigma_{(T_1, H, 20)} = f_{(T_1)}$, on détermine la température T_1 pour laquelle l'aimantation correspondante est exactement moitié de l'aimantation totale $\sigma_{(670, H, 20)}$. Ayant donné au corps l'aimantation totale $\sigma_{(670, H, 20)}$, dans une certaine direction, on le réchauffe à T_1 et le refroidit dans le champ $-H$. On observe, après retour à 20°, une aimantation nulle. En réalité, le corps porte véritablement deux aimantations autonomes, mais opposées : $\sigma_{(670, H, T_1)}$ reste de l'A. T. R. totale initiale et $-\sigma_{(T_1, H, 20)}$ acquise au refroidissement dans le champ $-H$. En effet, si on le réchauffe une nouvelle fois à T_1 et le refroidit, cette fois en champ nul, on retrouve une aimantation dans le sens initial, dont la valeur est $\frac{1}{2}\sigma_{(670, H, 20)}$, mais qui est maintenant insensible à tout nouveau réchauffement à $T_i \leq T_1$; elle représente $\sigma_{(670, H, T_1)}$ restante. Faut-il ajouter qu'un réchauffement à T_1 suivi d'un refroidissement dans le champ $+H$ reconstituerait exactement l'aimantation totale initiale.

L'ensemble des faits relatifs à l'A. T. R. permet de préciser de nombreux points délicats dans la recherche du champ magnétique terrestre fossilisé dans les terres cuites et il nous a permis d'établir une méthode de recherche de l'intensité de ce champ passé [40, 43, 45]. On remarquera qu'un corps donné est défini au point de vue de ses propriétés thermorémanentes par l'une des courbes indiquées, par exemple $\sigma_{(T_1, H, 20)}$ en fonction de T_1. Les autres courbes (aimantation supérieure, désaimantation) s'en déduisent immédiatement et, si l'on fait varier H, les aimantations varient proportionnellement si l'on reste dans les champs faibles. Pratiquement, il y aurait intérêt à présenter toujours cette courbe pour un champ de 1 Oe. Pour un corps complexe comme une terre cuite, cette courbe présente aussi des arcs définissant plus ou moins nettement des points de Curie [37].

La désaimantation par réchauffement marque, elle aussi, une différence entre A. T. R. et A. R. I. La courbe de réchauffement de l'A. R. I. diffère de celle de l'A. T. R., systématiquement semble-t-il, par une pente plus forte à l'origine. J'ai donné quelques résultats sur cette comparaison [40]; M[lle] Roquet l'a étudiée soigneusement pour une terre cuite (A. R. I. et A. T. R. totale) (*fig.* 3, A et B) [35]. Beaucoup d'observations intéressantes pourraient être faites sur ces courbes (comportement différent d'un constituant du type Fe_2O_3 et d'un autre du type magnétite). Je retiendrai seulement que, là encore, A. T. R. et A. R I. dues à des champs élevés tendent à avoir le même comportement. Ainsi, constamment le fossé se creuse entre A. T. R. et A. R. I. faibles et il se comble entre A.T.R. et A.R.I. fortes.

7° *Variation réversible de l'A. T. R. en fonction de la température.* — L'A. T. R. débarrassée de toute variation irréversible aux températures ordinaires, par exemple après réchauffement à 50° et refroidissement, puis conservation en champ nul, présente, comme les aimants permanents, une variation réversible en fonction de la température à laquelle on la mesure; on a $\sigma_t = \sigma_0(1 - at)$, σ_t étant l'aimantation mesurée à la température t et σ_0 à 0°. Le coefficient a est relativement élevé et a, en très grossière approximation, pour ordre de grandeur dans les terres cuites ordinaires, le coefficient α de dilatation des gaz [42]. Dans des mesures précises, la température doit être fixée au degré près.

8° *La thermorémanence dans les roches.* — Beaucoup d'études expérimentales ont été faites sur l'acquisition et les propriétés des aimantations thermorémanentes dans les roches. Les nombreux résultats de J. Kœnigsberger, exposés dans les notes déjà citées, s'expliquent bien maintenant en admettant pour les roches, qu'il a surtout étudiées, les propriétés établies pour les terres cuites précédemment. Quelques essais de E. F. Herroun et A. F. Hallimond sont en bon accord avec ce point de vue [14] qui est surtout confirmé par T. Nagata. Celui-ci a fait une étude très étendue de l'A. T. R. dans les roches volcaniques, dont plusieurs chapitres sont parallèles aux chapitres précédents relatifs aux terres cuites et qui conduisent aux mêmes lois (variation en fonction du champ, variation de l'A. T. R. inférieure en fonction de T_1, aimantations partielles dans l'intervalle $T_1 - T_2$, désaimantation par réchauffement). Le mode de présentation de ses résultats diffère de celui que j'ai employé : au lieu de caractériser un corps, au point de vue de l'A. T. R., par la fonction $\sigma_{(T_1, H, 20)}$ de T_1 [pour lui $\sigma_{(T_0, 1, 0)}$], il prend la dérivée de cette fonction par rapport à T_1, c'est sa fonction caractéristique $P_{(t)}$. Il n'y a là qu'une différence de nota-

tion. Des innovations intéressantes dans ce travail sont la recherche d'une relation entre la fonction P_{tt} et la variation $\chi = f(T)$ et des mesures de l'A. T. R. à toutes températures.

Finalement, les lois énoncées pour les terres cuites seraient valables pour les roches. Il est important, je crois, de ne pas généraliser pour toutes les roches, même pas pour toutes les roches volcaniques. Deux difficultés graves se présentent, en effet, dans le cas des roches. La première est celle de la stabilisation. On a vu, à propos des susceptibilités, que les roches se modifiaient souvent par recuit et qu'elles continuaient à évoluer par recuits successifs. La condition, évidemment essentielle, de stabilité minéralogique, n'est donc pas souvent remplie. Nous avons, dans de nombreux cas, rencontré cette difficulté dans l'étude d'aimantations naturelles de roches diverses sur lesquelles nous tentions de rechercher l'intensité du champ passé. Une deuxième difficulté vient de la nature même des constituants magnétiques des roches dont certains se comportent comme des ferromagnétiques très doux; les roches correspondantes prennent alors dans des champs de l'ordre de l'Oersted des A. R. I. appréciables et la distinction entre A. R. I. et A. T. R. s'évanouit. Si l'on reprend une à une toutes les propriétés relatives à l'A. R. I. et à l'A. T. R. qui ont été exposées successivement, on est conduit à considérer que terres cuites et roches se classent sur une échelle au sommet de laquelle se trouve $Fe_2O_3\alpha$, sorte de limite des composés naturels : son A. T. R. est très stable à tous les points de vue; puis viennent les terres cuites et, en commençant par les laves, le groupe largement étalé de toutes les roches qui, au bas de l'échelle, se présentent avec leurs A. R. I. fortes dans les champs très faibles. La zone de champs dans laquelle il existe un fossé entre A. R. I. et A. T. R. s'est abaissée progressivement et, dans le champ terrestre déjà, la distinction A. T. R., A. R. I. n'est plus nette. Il est intéressant de remarquer que la capacité, en quelque sorte, d'aimantation thermorémanente n'est pas réduite systématiquement du haut en bas de l'échelle précédente; si on la qualifie par le rapport $Q = \frac{\sigma_{670, H, 20}}{\chi H}$, ce rapport Q, compris entre 5 et 50 pour $Fe_2O_3\alpha$ et les terres cuites que j'ai citées, est du même ordre de grandeur pour des roches volcaniques : par exemple, il est compris entre 8 et 43 dans un tableau de résultats de T. Nagata relatif à des roches volcaniques variées ([26], p. 94).

9° *A. T. R. et grosseur de grain.* — Les mêmes efforts qui avaient été déployés pour relier la susceptibilité des roches à leur contenu magnétique l'ont été pour expliquer les différences dans le comportement thermorémanent. Celui-ci décèle aussi des points de Curie plus ou moins nets qu'on a essayé d'expliquer par la composition. Ces efforts ne semblent pas avoir eu de résultats appréciables, condamnés qu'ils étaient, à l'avance, par l'énorme complexité minéralogique de tous les corps étudiés.

Mais chemin faisant beaucoup d'auteurs ont fait des remarques intéressantes, d'ordre physique, dont celles sur la grosseur des grains ferromagnétiques [17, 19, 22, 25]. Dans les roches à grains ferromagnétiques dispersés (roches synthétiques ou roches naturelles), il semble que toutes choses égales la capacité d'aimantation thermorémanente aille en croissant quand le diamètre des grains décroît. La grosse capacité d'A. T. R. des laves récentes semi-vitreuses, bien connue des géophysiciens, et peut-être une plus grande stabilité de l'A. T. R., sont d'accord avec ce point de vue. Mais cette question de grosseur de grains vaut aussi pour le sesquioxyde de fer, corps qui, exceptionnellement dans notre étude, est à un seul constituant. R. Chevallier a déjà appelé l'attention sur son importance magnétique [4] et antérieurement H. Forestier avait étudié le mécanisme cristallin de cet effet sur les ferrites, dont la magnétite et l'oligiste, et montré, d'une façon très nette, que la thermorémanence de la magnétite n'apparaît que lorsque celle-ci est réduite en grains très fins analogues à ceux des ferrites obtenus par précipitation [8].

Si l'on se retourne vers les roches, on peut penser que les gros cristaux ferromagnétiques sont les responsables principaux de la susceptibilité et de la facilité d'acquisition d'A. R. I., et que les grains fins sont les responsables de la capacité d'aimantation thermorémanente. Cette remarque explique un fait souvent observé dans une coulée volcanique, que les variations d'aimantation permanente (supposée A. T. R.) et de susceptibilité, d'un point à un autre, s'accompagnent très mal [44].

Des faits précédents, il résulte que le rapport $Q_n = \frac{\sigma_n}{\chi H}$ de Kœnigsberger, constamment considéré par les géophysiciens pour caractériser l'état d'aimantation *naturelle* d'une roche (σ_n aimantation rémanente naturelle, H champ actuel), s'il intéresse la prospection magnétique en qualifiant le rapport entre les aimantations permanente et induite, sur le terrain, ne peut pas qualifier le champ ancien, responsable en principe de σ_n, comme l'espérait son auteur. De la même façon, il n'y a aucune raison pour que ce rapport Q reste constant (H étant maintenant le champ ayant provoqué l'A. T. R. de valeur σ) quand la roche varie par recuit, propriété posée implicitement dans beaucoup de recherches, celles de J. Kœnigsberger particulièrement dans ses essais sur l'intensité du champ terrestre ancien sur les roches volcaniques [20].

Conclusion. — Deux questions se rattachent à cet exposé purement phénoménologique des propriétés des terres cuites et des roches. D'une part, c'est tout le problème de l'application à la recherche

du champ magnétique fossile qui a été seulement évoqué de place en place; nous en abandonnerons la discussion aux géophysiciens. D'autre part, c'est le problème des explications des phénomènes observés et leur intégration dans les théories actuelles du ferromagnétisme. Je le laisserai aux spécialistes du magnétisme, non sans rappeler que l'éminent organisateur de cette réunion vient d'y consacrer un travail capital pour nous [28]; dès maintenant, il oriente de nouvelles recherches et il doit permettre, en Géomagnétisme, l'exploration des effets du facteur temps, à l'échelle géologique, qui échappent évidemment à tout essai de laboratoire.

Demande de M. Bertaut. — Est-ce que le pourcentage de Fe_3O_4 dispersé dans les terres cuites permettrait une étude aux rayons X de la dimension des particules ?

Réponse de M. Thellier. — Cela paraît peu probable car la proportion est de l'ordre du pour-cent.

Question de M. Taglang. — Ces propriétés ont-elles été appliquées aux recherches sur le champ magnétique dans le passé ?

Réponse de M. Thellier. — L'aimantation thermorémanente a été utilisée depuis plus d'un demi-siècle pour la recherche de la direction du champ magnétique terrestre passé (terres cuites et laves). Les faits exposés ont permis de préciser les méthodes, condamnant certains résultats anciens, mais créant de nouvelles possibilités : la recherche de l'intensité du champ ancien par exemple.

Pour illustrer, d'une manière frappante, les possibilités offertes par les lois d'additivité et d'indépendance des moments correspondant à différents intervalles de température, on peut citer le cas suivant : les thermes gallo-romains dits de Jullien, à Paris, ont subi un incendie au Moyen âge. Les briques qu'ils contiennent, cuites initialement « de champ », avaient pris à l'époque de cette cuisson, une aimantation $\sigma_{(670, H, 20)}$ dans le champ H de l'époque. La brique, placée « à plat » dans le mur, s'est trouvée réchauffée par l'incendie à une température T. Son aimantation ancienne a été alors réduite à la valeur $\sigma_{(670, H, T)}$ et par refroidissement une nouvelle aimantation $\sigma_{(T, H', 20)}$, acquise dans la direction du nouveau champ H', s'est ajoutée géométriquement à la précédente. Par réchauffement progressif, nous avons pu, ma femme et moi, retrouver la température T et, en principe, les champs H et H' : en effet, jusqu'à la température T, $\sigma_{(670, H, T)}$ ne varie pas, alors que $\sigma_{(T, H', 20)}$ disparaît progressivement et, au-dessus de T, on suit la disparition progressive de $\sigma_{670, H, T}$.

Remarque de M. Chevallier. — B. Brunhes a étudié jadis des argiles cuites par des coulées de laves et il a trouvé un parallélisme de l'aimantation dans la roche volcanique et dans l'argile sous-jacente. Étant donné la stabilité de l'aimantation thermorémanente dans l'argile cuite, on peut conclure à une stabilité semblable dans la roche. Ce fut le point de départ de l'utilisation des laves de date connue pour retrouver l'orientation du champ magnétique terrestre à des époques reculées. Nous avons pu suivre, par cette méthode, les variations de la déclinaison en Sicile depuis le XIIe siècle.

Remarque de M. Néel. — Dans les phénomènes mis en jeu dans l'aimantation des terres cuites et des laves, il faut soigneusement distinguer l'aimantation thermorémanente d'une part, et l'indépendance des aimantations acquises dans des intervalles de température extérieurs l'un à l'autre d'autre part. La première est un phénomène banal que tous les ferromagnétiques présentent plus ou moins et qui est particulièrement sensible ici à cause de la grandeur du champ coercitif et du fait que les substances en question peuvent être chauffées au-dessus de leur point de Curie sans subir de modifications physicochimiques. Le second phénomène est beaucoup plus remarquable et c'est à M. Thellier que nous devons nos connaissances expérimentales à ce sujet. Il semble lié à l'extrême division de la matière ferromagnétique et au temps de relaxation des grains très fins : dans les champs faibles, il n'est possible de modifier l'aimantation d'un grain très fin à grand champ coercitif que dans un intervalle étroit de température; c'est l'intervalle où le temps de relaxation est de l'ordre de grandeur de la durée des expériences. Au-dessus de cet intervalle de température l'aimantation du grain suit réversiblement les variations du champ faible; au-dessous, l'aimantation reste bloquée suivant sa direction initiale (*Cf.* Néel, *Ann. de Géophys.*, 1949, **5**, 99).

BIBLIOGRAPHIE.

[1] Bruckshaw Mc G. et Robertson E. I. — The magnetic properties of the tholeiite dykes of north England. *Monthly Not. Roy. Ast. Soc. Geophysical. Suppl.*, 1949, **5**, **8**, 308-320.

[2] Chevallier R. — Aimantation des poudres ferromagnétiques dans les champs faibles. *C. R. Acad. Sc.*, 1932, **194**, 1327-1329.

[3] Chevallier R. — Aimantation des poudres macroscopiques dans les champs faibles. *C. R. Acad. Sc.*, 1932, **194**, 1468-1471.

[4] Chevallier R. et Mathieu Mlle S. — Variation de la susceptibilité magnétique d'une poudre d'hématite en fonction de la taille des grains. *C. R. Acad. Sc.*, 1937 **204**, 854-857.

[5] Chevallier R. et Pierre J. — Propriétés thermomagnétiques des roches volcaniques. *Ann. Physique*, 1932, **18**, 383-477.
[6] Coulomb J. — Sur l'aimantation des roches due à des grains disséminés. *C. R. Acad. Sc.*, 1943, **216**, 351-352.
[7] Forestier H. — Transformations magnétiques du sesquioxyde de fer. *Thèse Fac. Sc.*, Paris, 1928; *Ann. Chimie*, 1928, **10**, 9.
[8] Forestier H. — Aimantation à chaud des poudres ferromagnétiques. *C. R. Acad. Sc.*, 1935, **201**, 45-47.
[9] Graham J. W. — The stability and signifiance of magnetism in sedimentary rocks. *J. of Geoph. Res.*, (ex *Terr. Magn.*), 1949, **54**, 131-167.
[10] Grenet G. — Sur les propriétés magnétiques des roches. *Thèse Fac. Sc.*, Paris, 1930; *Ann. Physique*, 1930, **13**, 263-348.
[11] Grenet G. — La théorie des poudres ferromagnétiques et la susceptibilité magnétique des roches. *C. R. Acad. Sc.*, 1933, **197**, 746-748.
[12] Grenet G. — Quelques mesures d'aimantation permanente et remarques sur les méthodes de détermination de la valeur du champ magnétique terrestre dans le passé. *Ann. Géophys.*, 1944, **1**, 256-263.
[13] Haalck H. — Der Gesteinmagnetismus. *Becker und Erler Kom. Ges.*, Leipzig, 1942, 90 pages.
[14] Herroun E. F. et Hallimond A. F. — Laboratory experiments on the magnetization of rocks. *Proc. Phys. Soc.*, 1943, **55**, 214-221.
[15] Kœnigsberger J. — Zur anisotropie der physikalischen Parameter von Gesteinen speziell der magnetischen Susceptibilität. *Z. Geophys.*, 1929, **5**, 62-64.
[16] Kœnigsberger J. — Gröszenverhältnis von remanentem zu induziertem Magnetismus in Gesteinen; Grösze und Richtung des remanenten Magnetismus. *Z. Geophys.*, 1930, **6**, 190-207.
[17] Kœnigsberger J. — Thermoremanenz und spontane Magnetisierung. *Phys. Zeitsch.*, 1932, **33**, 468-474.
[18] Kœnigsberger J. — Uber remanenten Magnetismus von Gesteinen. *Gerl. Beitr. z. Geophys.*, 1932, **35**, 204-216.
[19] Kœnigsberger J. — Magnetische Eigenschaften der ferromagnetischen Mineralien in den Gesteinen. *Beit. z. ang. Geophys.*, 1934, **4**, **3**, 385-394.
[20] Kœnigsberger J. — Die Abhängigkeit der natürlichen remanenten magnetisierung bei Eruptivgesteinen von deren Alter und Zusammensetzung. *Beit. z. ang. Geophys.*, 1935, **5**, 193-246.
[21] Kœnigsberger J. — Natural residual magnetism of eruptive rocks. Part I : *Terr. Magn.*, 1938, **43**, 119-130.
[22] Kœnigsberger J. — Id. Part II : *Terr. Magn.*, 1938, **43**, 299-320.
[23] Mercanton P. L. — Encore l'aimantation des terres cuites et la méthode de Folgheraiter. *Arch. Soc. Sc. phys. et nat.*, Suisse, 1923, p. 39-42.
[24] Michel A. — Propriétés magnétiques de quelques solutions solides. *Thèse Fac. Sc.*, Paris, 1937; *Ann. Chim.*, 1937, **11**, 8.
[25] Nagata T. — The mode of causation of thermo-remanent magnetism in igneous rocks. Preliminary note. *Bull. Earth. Res. Inst.*, 1941, **19**, **1**, 49-79.
[26] Nagata T. — The natural remanent magnetism of volcanic rocks and its relation to geomagnetic phenomena. *Bull. Earth. Res. Inst.*, Tokyo, 1943, XXI, **1**, 1-191.
[27] Nagata T. — Local geomagnetic anomalies in volcanic regions and their interpretation. *Comm. au Congrès d'Oslo de l'U. G. G. I.*, 1948, I. A. T. M. E.
[28] Néel L. — Théorie du traînage magnétique des ferromagnétiques en grains fins avec application aux terres cuites. *Ann. Géophys.*, 1949, **5**, 99-136.
[29] Pouillard E. — Sur le comportement de l'alumine et de l'oxyde de titane vis-à-vis des oxydes de fer. *Thèse Fac. Sc.*, Lille, 1949; *Ann. Chim.*, 1950, **5**, 164-214.
[30] Puzicha K. — Die magnetischen Eigenschaften der Eruptivgesteine. *Z. prakt. Geologie*, 1930, **38**, 161-172 et 184-189.
[31] Roche A. — Observations inédites sur la coulée basaltique de Beaumont (Auvergne), 1950.
[32] Roquet Mlle J. — Sur les propriétés magnétiques du sesquioxyde de fer faiblement magnétique. *C. R. Acad. Sc.*, 1946, **222**, 727-729.
[33] Roquet Mlle J. — Sur l'aimantation rémanente isotherme du sesquioxyde de fer. *C. R. Acad. Sc.*, 1947, **224**, 1418-1420.
[34] Roquet Mlle J. — Sur la variation des aimantations thermorémanente et rémanente isotherme des terres cuites en fonction du champ appliqué. *C. R. Acad. Sc.*, 1949, **229**, 1135-1137.
[35] Roquet Mlle J. — Sur la décroissance des aimantations thermorémanente et rémanente isotherme des terres cuites par réchauffement successifs à températures croissantes. *C. R. Acad. Sc.*, 1950, **230**, 282-285.
[36] Roquet Mlle J. — Sur la décroissance des aimantations thermorémanente et rémanente isotherme des terres cuites par action de champs opposés croissants. *C. R. Acad. Sc.*, 1950, **230**, 1939-1941.
[37] Roquet Mlle J. et Thellier E. — Sur des lois numériques simples, relatives à l'aimantation thermorémanente du sesquioxyde de fer rhomboédrique. *C. R. Acad. Sc.*, 1946, **222**, 1288-1290.
[38] Schneider E., Thellier E. et Thellier Mme O. — Contribution géophysique à l'étude du trias ophitique pyrénéen. *Ann. Géophys.*, 1948, **4**, 15-46.
[39] Schumann W. — Erdmagnetische Anomalien in Europa und ihre Beziehungen zu den Geologischen Verhältnissen. *Abh. des Geophys. Inst. Potsdam*, 1949, **14**, 147 p.
[40] Thellier E. — Sur l'aimantation des terres cuites et ses applications géophysiques. *Thèse Fac. Sc.*, Paris; *Ann. I. P. G.*, Paris, 1938, XVI, p. 157-302.
[41] Thellier E. — Sur les propriétés de l'aimantation thermorémanente des terres cuites. *C. R. Acad. Sc.*, 1941, **213**, 1019-1022.
[42] Thellier E. et Thellier Mme O. — Sur les variations thermiques de l'aimantation thermorémanente des terres cuites. *C. R. Acad. Sc.*, 1941, **213**, 59-61.
[43] Thellier E. et Thellier Mme O. — Sur l'intensité du champ magnétique terrestre, en France, trois siècles avant les premières mesures directes. *C. R. Acad. Sc.*, 1942, **214**, 382-384.
[44] Thellier E. et Thellier Mme O. — Recherches géomagnétiques sur des coulées volcaniques d'Auvergne. *Ann. Géophys.*, 1944, **1**, 37-52.
[45] Thellier E. et Thellier Mme O. — Sur l'intensité du champ magnétique terrestre, en France, à l'époque gallo-romaine. *C. R. Acad. Sc.*, 1946, **222**, 905-907.
[46] Thellier E. et Thellier Mme O. — Sur les propriétés magnétiques des roches éruptives pyrénéennes. *C. R. Acad. Sc.*, 1949, **228**, 1958-1960.

UNE COURBE DE TRANSITION ANTIFERROMAGNÉTIQUE DANS UN SEL TUTTON DE COBALT AU-DESSOUS DE 100 MILLIDEGRÉS ABSOLUS

Par C. G. B. GARRETT,
Royal Society Mond Laboratory, Cambridge.

Sommaire. — On présente des résultats de quelques expériences faites avec une sphère monocristalline de sulfate de cobalt ammoniacal, au-dessous du point Curie (0,084° K). Ces expériences suggèrent que l'état antiferromagnétique de ce sel ne peut exister que dans des champs assez faibles : il y a une courbe de transition, analogue en quelque sorte à la courbe de transition supraconductrice. A l'intérieur de cette courbe, le sel montre des propriétés antiferromagnétiques; à l'extérieur, on peut lui appliquer (en première approximation) la théorie de Brillouin.

Il est bien connu qu'aux températures très basses qu'on peut atteindre avec la méthode de désaimantation adiabatique, il y a, pour un sel paramagnétique, un point de maximum de susceptibilité magnétique. La température où se trouve ce maximum a été appelée le point de Curie. Au-dessous de cette température, le sel manifeste des propriétés pseudo-ferromagnétiques, c'est-à-dire l'hystérèse et un moment rémanent dans un champ nul. Des expériences récentes faites avec un cristal simple de sulfate de cobalt ammoniacal ont montré un phénomène nouveau qui est intéressant du point de vue de la théorie de cette région.

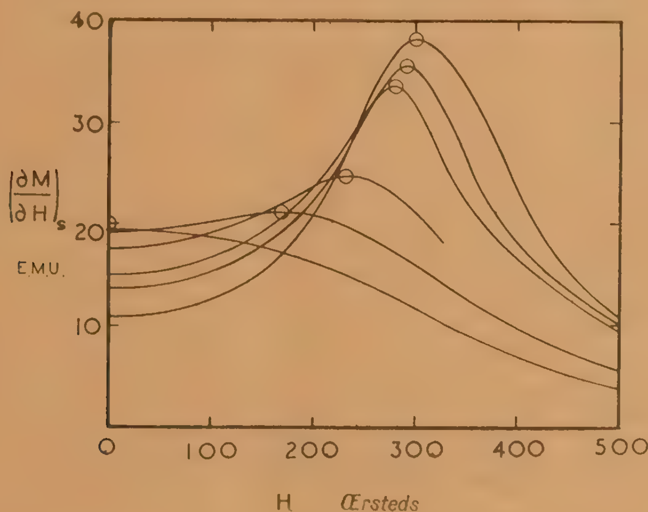


Fig. 1.

L'échantillon, en forme de sphère, est refroidi depuis 1° K par désaimantation à partir d'un champ allant jusqu'à 20 000 gauss maximum. Après la désaimantation, on peut mesurer la susceptibilité adiabatique différentielle en observant l'inductance mutuelle entre deux bobines avec un champ alternatif de fréquence de 40 cycles et d'une amplitude d'environ 1 gauss. De plus, on peut étudier la variation de cette susceptibilité en surimposant un champ constant. Ces mesures ont été répétées pour les trois axes magnétiques du cristal pour toute la région de température qu'on peut atteindre. On observe ordinairement une diminution de susceptibilité en

surimposant un champ constant. Cette diminution est causée, en partie, par l'effet magnétocalorique et par la différence qui s'ensuit entre la susceptibilité isotherme et la susceptibilité adiabatique, et en partie par la saturation paramagnétique. (On peut montrer que les effets associés avec l'effet magnétocalorique doivent toujours produire une diminution de susceptibilité.) Aux hautes températures (de 1 à 0,2° K) on peut déduire de ces mesures les valeurs de la chaleur spécifique et des constantes Curie-Weiss (Δ) pour les trois axes. Au-dessous du point de Curie on trouve, pour un des axes (l'axe K_1) que la susceptibilité *augmente* quand on applique un champ constant. On remarque que cette augmentation continue jusqu'à un maximum pour une valeur du champ constant qui est environ 310 gauss aux températures les plus basses, décroissant vers zéro au point de Curie. Pour des champs plus grands encore, la susceptibilité diminue, comme pour un sel paramagnétique ordinaire. Cette « anti-saturation » est une propriété typiquement antiferromagnétique ; évidemment celle-ci est confinée à des champs relativement petits.

On a mesuré la susceptibilité adiabatique, et en établissant un champ on a traversé une courbe adiabatique. Puis il faut connaître les températures absolues et l'accroissement ou diminution de température en établissant un champ. Pour les températures dans des champs très petits, on peut utiliser la méthode de de Klerk, Steenland et Gorter (chauffage par les effets de relaxation). Malheureusement, il n'y a pas d'absorption quand on applique le champ le long de l'axe K_1; mais on peut établir le champ alternatif le long de l'axe K_3, où l'on trouve une grande absorption au-dessous du point de Curie, comme d'habitude. De plus, on peut déterminer l'accroissement ou la diminution magnétocalorique en comparant les courbes d'aimantation de deux états voisins d'entropie connue; on calcule l'enthalpie $\Delta E = \int M \, \mathrm{d}H$ et enfin la variation de température $\Delta T = \left(\frac{\partial \Delta E}{\partial S}\right)_H$. On trouve que dans la région antiferromagnétique la température commence par diminuer, devient stationnaire au maximum de susceptibilité et puis augmente. On peut représenter toutes les mesures d'une manière frappante en dessinant sur un diagramme H, T les lignes d'aimantation constante et les lignes d'entropie constante (*fig.* 2). Dans ce diagramme, on voit deux régions de comportement opposé. Au delà de la courbe pointillée, le sel se comporte comme un paramagnétique ordinaire; la susceptibilité suit une loi Curie-Weiss et la température augmente en établissant un champ magnétique. A l'intérieur de cette courbe, la susceptibilité diminue quand la température diminue et quand le champ diminue. La courbe pointillée est le lieu des points de susceptibilité maximum et des points de température minimum. En somme, on peut dire que la courbe pointillée est la limite de la région des propriétés antiferromagnétiques.

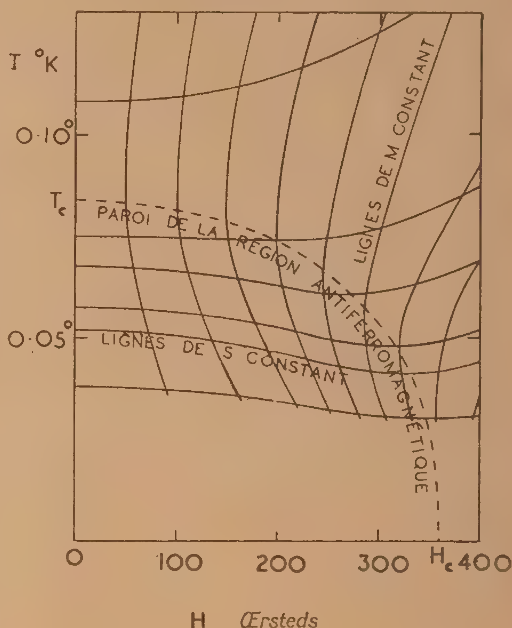


Fig. 2.

Une telle limite est prévue dans la théorie de Sauer et Temperley, qui ont discuté les propriétés des sels paramagnétiques aux basses températures du point de vue des interactions *magnétiques* entre les ions. Pour un cristal cubique au zéro absolu, l'état d'énergie minimum (dans un champ nul) est celui dans lequel les ions sont alignés, les rangs alternatifs étant antiparallèles. Aux températures au-dessus du zéro absolu, Sauer et Temperley ont utilisé l'approximation de Bragg-Williams et ont montré que l'apparition de la phase ordonnée est bornée par une limite dans le diagramme H, T très semblable à celle qu'on a observé expérimentalement. Les auteurs ci-dessus ont calculé la température du point de Curie et la valeur du champ pour laquelle la limite rencontre l'axe H. Ces valeurs sont du même ordre de grandeur que celles qu'on a observées, mais les valeurs exactes dépendent quelque peu de la structure cristalline. Cependant, le rapport $\frac{kT_c}{\mu H_c}$ doit être 2, quelle que soit la structure cristalline. On trouve expérimentalement $\frac{kT_c}{\mu H_c} = 1{,}35$ (ayant égard à l'angle de 33° entre la direction du champ et celle des axes prin-

cipaux des deux séries d'ions dans le cristal) en accord qualitatif avec les prévisions.

Un point intéressant est le fait que la transition entre les états paramagnétique et antiferromagnétique est toujours continue, même aux températures les plus basses (0,4 T_c). Sauer et Temperley s'attendent à une transition du deuxième ordre entre T_c et $\frac{2}{3} T_c$; au-dessous de $\frac{2}{3} T_c$, le modèle indique une transition du premier ordre, avec une discontinuité en M et une chaleur latente. Il n'y a point d'indication expérimentale d'aucune transition de premier ordre aux températures entre T_c et 0,4 T_c. Cet écart est probablement dû à la supposition de Sauer et Temperley que le champ intérieur est donné par la théorie de Lorentz et est, en conséquence, égal au champ extérieur pour le cas de la sphère. En effet, la théorie de Lorentz n'est qu'une approximation grossière. Les théories de Van Vleck et d'Onsager prédisent toutes les deux que le champ intérieur est inférieur au champ appliqué d'une quantité proportionnelle, en première approximation à H^2. En ce cas, aucune transition brutale, entraînant une discontinuité d'aimantation, n'est possible; en effet, si une telle discontinuité se produisait, le champ intérieur serait trop petit pour maintenir la valeur nouvelle de l'aimantation. On peut supposer que la transition brutale est remplacée par une région d'état intermédiaire, dans laquelle l'aimantation se règle de sorte que le champ intérieur soit toujours H_c. (On peut comparer au cas de l'état intermédiaire d'un supraconducteur.) En utilisant, soit la théorie de Van Vleck, soit celle d'Onsager, on trouve que l'état intermédiaire doit s'étendre sur environ 100 gauss, c'est-à-dire l'ordre de grandeur de l'étendue de la transition observée. Cette différence entre les champs intérieur et extérieur explique également l'écart entre le rapport $\frac{k T_c}{\mu H_c}$ observé et la valeur 2 attendue.

On doit signaler qu'aux températures très élevées par rapport au point de Curie, où la chaleur spécifique est de la forme $\frac{A}{T^2}$, on trouve que l'interaction magnétique est plus importante que l'échange : la valeur de A observée est $42.10^{-4} R$, de laquelle $15.10^{-4} R$ est dû à l'interaction nucléaire. Suivant la théorie de Van Vleck, on peut calculer la contribution à A de l'interaction magnétique entre les ions, et l'on trouve la valeur $19.10^{-4} R$. Il n'y a que $8.10^{-4} R$ qui reste et qui doit être produit par l'échange entre les ions, ce qui est relativement petit par comparaison à la contribution de l'interaction magnétique. Cette observation est d'accord avec la théorie de Sauer et Temperley : évidemment, nous avons à faire à une transition antiferromagnétique produite seulement par les interactions magnétiques entre les ions, en contraste avec l'antiferromagnétisme des ferrites.

Remarque de M. Kürti. — Je félicite M. Garrett pour ses belles expériences sur les monocristaux qui apportent des résultats précieux pour la théorie. A plusieurs égards, les phénomènes dans le sulfate de cobalt ammoniacal sont semblables à ceux que j'ai indiqués dans mon rapport pour l'alun de fer. Il y a cependant une différence importante : les expériences de M. Garrett montrent que le point de Curie se déplace vers les basses températures quand le champ croît, ce qui est en accord avec l'hypothèse d'antiferromagnétisme. Au contraire, dans nos expériences sur un ellipsoïde polycristallin d'alun de fer, le point de Curie, défini par la chute rapide d'entropie, se déplace vers les hautes températures quand le champ croît, le déplacement étant d'environ 0,005° pour 75 gauss et ceci suggère que dans cette substance on a affaire à une interaction positive de caractère ferromagnétique.

FERROMAGNÉTISME DU DYSPROSIUM MÉTALLIQUE

Par M. F. TROMBE,
Directeur de Recherches.

Sommaire. — Le dysprosium métallique présente un point de Curie ferromagnétique aux environs de 105° K et des effets de saturation très nets.

En outre, à 179° K, a lieu une anomalie magnétique très marquée qui peut être due à un second état ferromagnétique de basse température, stable au-dessus de 175° K.

L'étude thermomagnétique de différents échantillons de dysprosium métallique compact provenant d'un fractionnement étendu entre le terbium et l'holmium conduit à des conclusions identiques : l'apparition d'un point de Curie ferromagnétique aux environs de 105° K et des effets de saturation très nets (*voir* figure).

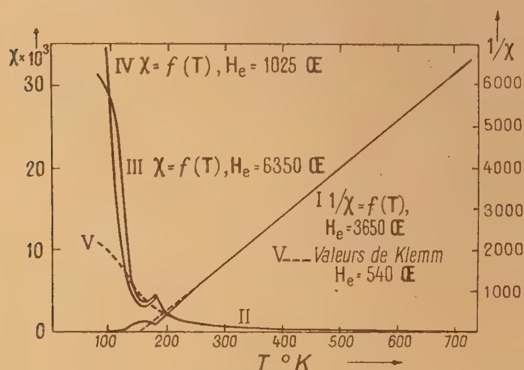


Fig. — Étude thermomagnétique du dysprosium métallique. (Sur la figure, sous la ligne oblique, lire $H_e = 6350$ Oe, au lieu de $H_e = 3650$ Oe.)

Les courbes obtenues : I, II, III, IV sont très différentes de celles obtenues par Klemm sur un produit pulvérulent dispersé dans une gangue de chlorures alcalins (V). L'étude thermomagnétique montre, en outre, l'existence, à 179° K, d'une anomalie importante dont la valeur dépend peu du champ. Cette anomalie paraît définir la température la plus élevée à partir de laquelle la sensibilité au champ du dysprosium métallique disparaît.

Ces phénomènes, qui sont à rapprocher de ceux qui ont été observés par F. Trombe et Marc Foëx sur le cérium métallique, sont décelés actuellement par la seule étude magnétique. Ils sont indépendants des faibles fractions d'impuretés (terbium ou holmium) qui peuvent rester dans les échantillons étudiés et ne se produisent pas, comme pour le cérium, à des températures différentes lorsque l'étude magnétique est faite à température croissante ou à température décroissante.

L'étude du cérium a montré l'existence d'anomalies très importantes de dilatation qui accompagnent les anomalies magnétiques.

Pour le dysprosium, qui est véritablement ferromagnétique au dessous de 105° K, tout se passe comme si il existait deux états ferromagnétiques de basse température : un état A, stable à 175° K, et un état B dont on observe le point de Curie.

Remarque de M. Forrer. — Un mélange de deux phases ferromagnétiques dont les points de Curie sont très rapprochés peut être facilement décelé par la variation thermique du champ coercitif. Le champ coercitif marque une discontinuité au point de Curie le plus bas.

Remarque de M. J. H. Van Vleck. — I am very pleased that Mr Trombe is continuing his important researches on the metallic rare earths. Because of the difficulty of obtaining pure material, comparatively few measurements have been made on the rare earths, but from the theoretical standpoint, these substances are much simpler than those of the iron group. Because the $4f$ electrons are deeply imbedded in the atom, they do not wander appreciably from atom, and the question of band structure, involved in Stoner " collective electron ferromagnetism " do not enter. For this reason as much experimental information as possible on rare earth metals is highly desirable.

LES POINTS DE TRANSFORMATION DES COMPOSÉS DÉFINIS MnAs, MnBi EN RELATION AVEC UN MÉCANISME PROBABLE D'ANTIFERROMAGNÉTISME

Par CHARLES GUILLAUD.

Sommaire. — On donne et l'on discute les principales propriétés des composés définis MnAs et MnBi qui permettent d'envisager, non pas un point de Curie, mais un point de transformation. Ce dernier pourrait être interprété comme un passage du ferromagnétisme à l'antiferromagnétisme.

Considérations générales [1]. — 1. Les trois composés définis : MnAs, MnSb, MnBi, cristallisent dans le même système hexagonal, du type NiAs, mais avec des paramètres différents.

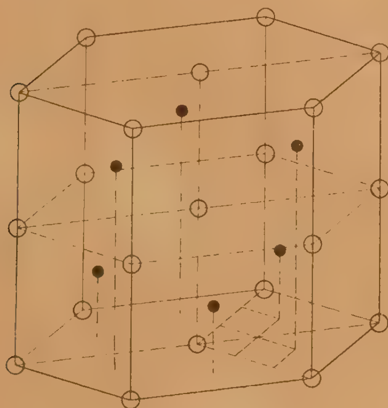


Fig. 1.

Dans ce réseau (*fig.* 1), chaque atome de manganèse a deux espèces de voisins : ceux qui sont placés suivant une chaîne linéaire, au nombre de 2, et ceux, au nombre de 6, qui sont disposés dans un plan parallèle au plan (0001). Les distances entre atomes de manganèse disposés suivant une chaîne linéaire sont respectivement :

Pour MnAs..............	$d = 2,84$ Å
» MnSb..............	$d = 2,89$
» MnBi..............	$d = 3,06$

et les distances entre un atome et ses voisins du plan de base sont :

Pour MnAs..............	$d = 3,71$ Å
» MnSb..............	$d = 4,12$
» MnBi..............	$d = 4,30$

2. As, Sb, Bi appartiennent au groupe V, du tableau périodique des éléments, avec cinq électrons de valence répartis de la façon suivante :

As.	Sb.	Bi.
$4s$:2	$5s$:2	$6s$:2
$4p$:2	$5p$:2	$6p$:2

1. COMPOSÉ DÉFINI MnAs [1]. — Les courbes (*fig.* 2) montrent comment varie l'aimantation en fonction de la température pour des champs croissants de 2 000 à 20 000 Oe. On y remarque particulièrement la chute anormalement rapide de l'aimantation, ce qui laisse supposer non un vrai point de Curie, mais un point de transformation. Cette conclusion est étayée par les autres résultats suivants :

a. Les aimantations spontanées dont les valeurs numériques sont portées au Tableau I et qui ont été obtenues par extrapolation vers un champ nul des courbes $\sigma = f(H_i)$ permettent de tracer $\sigma_s^2 = f(T)$ (*fig.* 2). Cette courbe, malgré l'extrapolation lointaine peu précise, montre que l'aimantation spontanée ne disparaîtrait qu'à 130° C environ, s'il n'y avait pas de changement d'état à 45° C. Les deux derniers points ne se placent pas sur la courbe tracée, ce qui s'explique par une transformation s'amorçant à quelques degrés au-dessous du point de disparition de l'aimantation spontanée.

TABLEAU I.

T (°K).	σ'_s.	$\sigma_s^2.10^{-2}$.	T (°K).	σ_s.	$\sigma_s^2.10$
20,4......	138,0	190,4	240......	121,3	147,0
77,4......	137,3	188,5	260......	116,3	135,3
100.......	136,6	186,6	280......	110,1	121,2
150.......	133,9	179,3	300......	100,9	101,8
200.......	128,6	165,4	310......	95,3	90,8
[illegible].......	125,3	157,0	315......	[illegible]	79,5

b. Le phénomène de disparition de l'aimantation

spontanée n'est pas réversible, il s'annule à la chauffe à 45° C et réapparaît au refroidissement à 32° C. Cette température varie légèrement d'un échantillon à l'autre (32° C ± 2°).

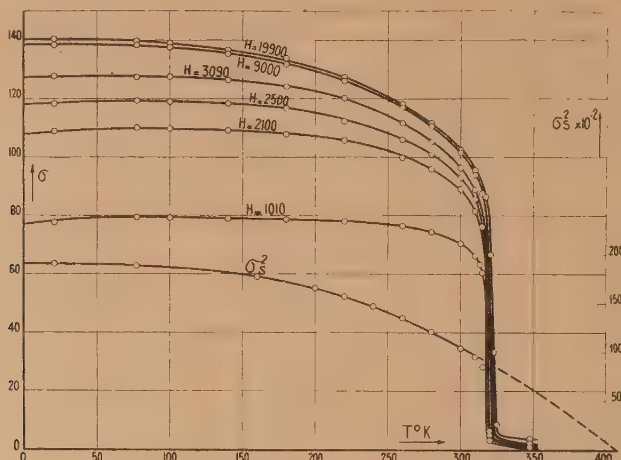


Fig. 2.

c. Nous avons effectué une étude de la chaleur spécifique près du point de transformation. Le résultat de cette étude est traduit sur la courbe de la figure 3.

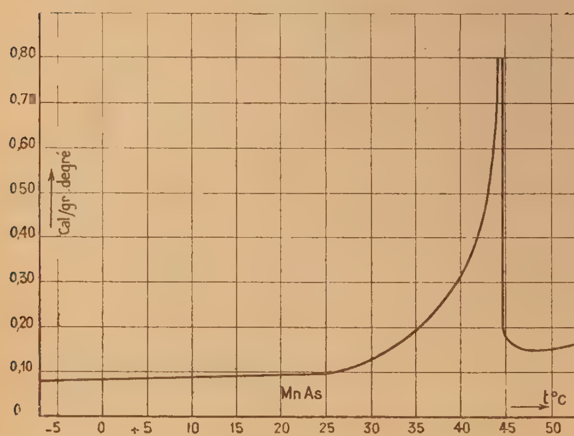


Fig. 3.

Nous avons mis ainsi en évidence l'existence d'une chaleur latente de transformation, que nous ne pouvons assimiler à une anomalie de seconde espèce caractérisant un point de Curie.

d. Une étude aux rayons X [3] a été faite afin de connaître l'évolution des paramètres en fonction de la température.

A 20° C, le diagramme révèle une symétrie hexagonale, comme l'a établi Oftedal et non orthorhombique, ainsi que l'affirme K. E. Fylhing. La maille élémentaire a pour paramètres $a = 3{,}710$ Å, $c = 5{,}691$ Å (précision 1/500e).

Tant que la température n'atteint pas 45° C, les diagrammes demeurent sensiblement les mêmes. A 45° C, un changement de la position des raies correspondant aux faibles intervalles réticulaires indique une transformation polymorphe discontinue, très particulière, car elle se traduit par un déplacement brusque et très petit des atomes, sans que les caractères essentiels de leur arrangement, en particulier leur groupe de symétrie, soient modifiés.

Cette transformation est une contraction perpendiculaire à l'axe sénaire, tandis que la période suivant cet axe sénaire demeure inchangée. Les paramètres à 45° C deviennent : $a = 3{,}659$ Å, $c = 5{,}691$ Å.

Ainsi, quand la température croît, le rapport $\frac{c}{a}$ passe brusquement de 1,534 à 1,555 à la température de 45° C. En continuant à chauffer au-dessus de cette température, le réseau se dilate.

Il était bon de contrôler ces résultats par la dilatométrie de la substance. On trouve une contraction qui est en accord avec celle déduite des diagrammes de rayons X.

e. De —50 à 45° C, la résistance augmente (*fig.* 4) avec un coude assez prononcé entre 40 et 45°; à 45°, se produit un accroissement très brusque de résistance qui ne s'étage que sur 2°; de 47° jusqu'à 100°, la résistance diminue, à partir de 100° elle recommence à croître [8].

Indépendamment de toute autre considération, cette étude met en évidence une discontinuité de la résistance à 45° C, alors que, sur la courbe de la variation de résistance en fonction de la température d'un ferromagnétique, on ne relève qu'une discontinuité de la pente au passage du point de Curie [1].

A ces remarques sur les propriétés de MnAs nous joindrons l'observation suivante très importante pour le mécanisme du phénomène.

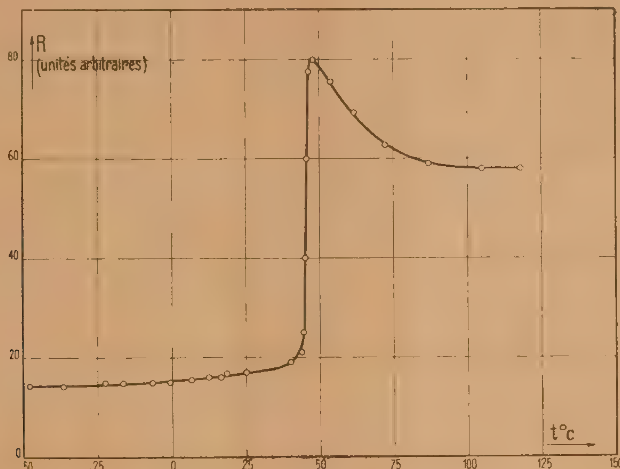


Fig. 4.

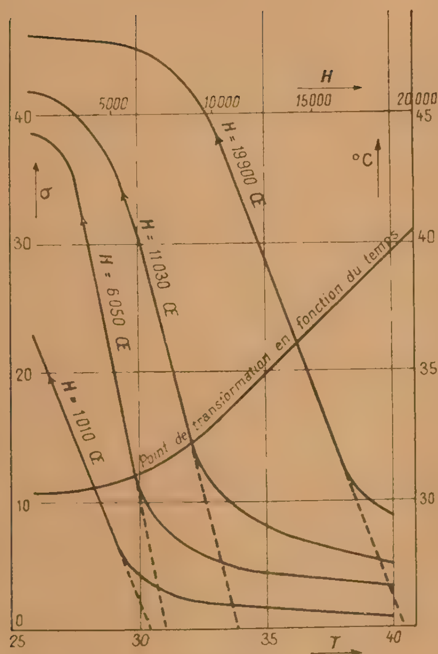


Fig. 5.

La température des points de transformation dépend de l'intensité du champ magnétique.

La figure 5 traduit l'étude faite au refroidissement. C'est ainsi que l'aimantation spontanée réapparaît à 40° C pour un champ de 20 000 Oe et à 30° C seulement pour un champ de 1000 Oe.

Au chauffage, les disparitions de l'aimantation spontanée s'étagent de 45 à 50° C pour des champs croissants de 1000 à 20 000 Oe [1].

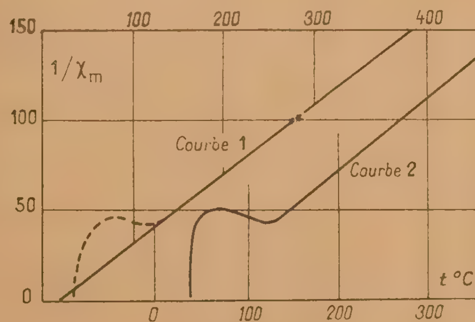


Fig. 6.

f. Enfin, une étude entreprise [5] au-dessus du point de disparition de l'aimantation spontanée a montré que, jusqu'à 100° C environ, l'aimantation était fonction du champ et de la température et ce n'est qu'au-dessus de 126° C que l'on retrouve le paramagnétisme normal suivant la loi de P. Weiss, avec $C_m = 2{,}60$ et $n = 22{,}6$ magnétons (*fig.* 6).

On remarquera l'excellent accord entre la température de 126° et celle obtenue par extrapolation de $\sigma_s^2 = f(T)$.

2. Composé défini MnBi [1]. — Nous avons observé pour MnBi une anomalie comparable à celle que nous avons mise en évidence pour MnAs.

a. En effet, l'observation de la figure 7 montre la chute verticale de l'aimantation spontanée après un coude subitement apparu sur une courbe qui est brusquement interrompue. Cette remarque, jointe au fait qu'il y a irréversibilité dans la disparition et la réapparition de l'aimantation spontanée, laisse prévoir, non pas un point de Curie, mais un point de transformation.

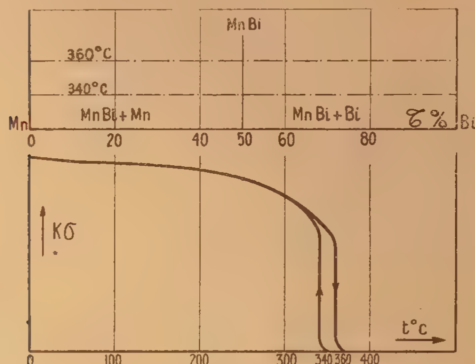


Fig. 7.

b. L'analyse thermique met en évidence aux températures de 348 et 260° C (de disparition et de réapparition de l'aimantation spontanée) ainsi qu'à la température de 445° C, une chaleur latente de transformation, qui n'est pas l'anomalie de seconde espèce caractérisant un point de Curie et permet de conclure, par analogie, avec les courbes expérimentales de MnAs à une anomalie de chaleur spécifique analogue à celle de MnAs.

c. Une étude aux rayons X [6], effectuée au-dessus de 350° C, a montré une contraction du réseau dans ce cas, a ne change pratiquement pas, mais c passe de 6,11 à 5,82 Å.

d. En trempant cet alliage au-dessus du point de transformation, on fait disparaître le ferromagnétisme, MnBi devient paramagnétique avec une aimantation qui dépend du champ [7].

Par chauffage, on fait réapparaître le ferromagnétisme dès la température de 260° C. En prolongeant ce chauffage pendant 2 h environ à cette température, on retrouve le moment propre de MnBi ferromagnétique.

Nature du point de transformation. — Nous avions tout d'abord émis une première hypothèse en envisageant que la couche $3d$ passait de l'état $3d^7$ à $3d^{10}$. Mais cette hypothèse n'est pas sans soulever de grandes difficultés à cause de l'ion manganèse Mn^{---} dont l'existence en serait la conséquence; de plus, la constante de Curie conduisant à l'état probable $3d^7$ au-dessus de 130° C, on est amené à envisager le processus arbitraire d'une libération progressive d'électrons $3d$ de façon à retrouver l'état $3d^7$ à 126° C.

Deuxième hypothèse. — Nous envisageons maintenant, en accord avec A. Meyer, qu'il s'agit d'un mécanisme d'antiferromagnétisme; les ions manganèse formant des couches parallèles auraient leur aimantation antiparallèle d'une couche à l'autre. Il y aurait antiparallélisme entre les plans successifs.

Nos données expérimentales sont en accord avec ce mécanisme.

Par analogie, malgré les études encore insuffisantes effectuées à son sujet, nous envisageons un tel processus pour justifier le point de transformation du sulfure de fer (pyrrothine).

État de l'ion manganèse dans ces trois composés définis. — Les moments à saturation sont :

$$n_{MnBi} = 3,52 \text{ magnétons de Bohr}$$
$$n_{MnSb} = 3,53 \quad »$$
$$n_{MnAs} = 3,40 \quad »$$

1. *Variation de l'aimantation spontanée.* — Les graphiques $\frac{\sigma_s}{\sigma_0} = f\frac{1}{\theta}$, permettent de retenir, comme hypothèse la plus probable, $j = \frac{3}{2}$.

2. *Constante de Curie.* — Mlle Serres trouve pour les constantes de Curie

$$C_{MnSb} = 2,085, \qquad C_{MnAs} = 2,594.$$

Comme

$$C = \frac{n\mu_B^2}{3k} 4j(j+1)$$

en faisant successivement $j = \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}$, les valeurs de C calculées sont respectivement de 1,327, 1,765, 2,20 d'où

$$j = \frac{3}{2}.$$

3. *Règle de Hume-Rotherie.* — Le réseau NiAs···· est caractérisé par le rapport $\frac{e}{a} = \frac{5}{2}$, on trouve aussi cette valeur du rapport dans les combinaisons CoSb····, NiSb····, CrSb····, PtBi····, etc. par analogie nous l'admettrons pour les trois composés définis que nous étudions, d'où la configuration $3d^7$.

4. On aboutit encore à la conclusion $3d^7$ en

comparant les moments de ces combinaisons avec ceux calculés par Van Vleck et Stoner.

Conclusion. — Nous retiendrons l'état probable 3 d^7 de l'ion de manganèse.

Remarque de M. Néel. — La suggestion de M. Guillaud selon laquelle MnAs subirait, à 45° C, une transformation de l'état ferro à l'état antiferromagnétique me semble très séduisante. Dans ce cas, le changement de signe de la dérivée de $\frac{1}{\chi}$ par rapport à la température, à 126° C, correspond au point de transition de cet antiferromagnétisme et doit être accompagné d'anomalies prononcées de la chaleur spécifique. Il serait donc intéressant d'étudier la chaleur spécifique de MnAs au voisinage de 126° C : les résultats fourniraient un test crucial de l'interprétation proposée.

Réponse de M. Guillaud. — On peut signaler qu'il en est bien ainsi dans le cas de MnBi où nous avons relevé une autre anomalie de la chaleur spécifique à 445°.

Remarque de M. Kurti. — L'accroissement d'entropie au point de Curie (45° C) est de l'ordre de $R \log 2$. Or, l'état ferromagnétique et l'état antiferromagnétique étant tous deux des états d'ordre des moments élémentaires, on ne devrait pas s'attendre à un changement d'entropie aussi grand si la transformation est réellement une transition de l'état ferro à l'état antiferromagnétique.

Remarque de M. Bizette. — Il est difficile à mon avis de déduire de la forme de la courbe 3 la nature de la transformation (l'anomalie de la chaleur spécifique est aussi marquée dans le cas de MnO où la transformation est du second ordre). Il serait nécessaire de mesurer réellement la chaleur latente pour pouvoir affirmer que la transformation est du premier ordre.

Réponse de M. Guillaud. — L'anomalie de chaleur spécifique n'est qu'un argument parmi les autres. D'ailleurs la précision de l'anomalie de MnO n'est pas meilleure que celle obtenue avec MnAs.

Remarque de M. Forrer. — Ziegler, élève de P. Weiss à Zurich, a déterminé le point de transformation de la pyrrhotine à 320° C et son point de Curie à 328° C par extrapolation des mesures dans les champs forts.

Remarque de M. Foëx. — En 1911, j'ai étudié le paramagnétisme de la pyrrhotine et j'ai trouvé un paramagnétisme indépendant de la température, ce qui peut indiquer l'existence d'un antiferromagnétisme. Il y aurait passage du ferromagnétisme à l'antiferromagnétisme.

Réponse de M. Guillaud. — On trouve en effet un parallélisme très poussé entre les propriétés de la pyrrhotine et celles des composés MnAs et MnBi, c'est pourquoi nous avons proposé des mécanismes analogues, la remarque de M. Foëx renforce cette hypothèse.

BIBLIOGRAPHIE

[1] Guillaud Ch. — *Thèse*, Strasbourg, 1943.
[2] Guillaud Ch. — *Ann. Physique*, 1949, **4**, 671.
[3] Guillaud Ch. et Wyart J. — *C. R. Acad. Sc.*, 1944, **219**, 393.
[4] Guillaud Ch. — Résultats non encore publiés.
[5] Serres A. — *J. Phys. Rad.*, 1947, **5**, 146.
[6] Faivre et Guillaud Ch. — Résultats non publiés.
[7] Guillaud Ch. — Résultats non encore publiés.
[8] Nos résultats confirment ceux de Bates L. F. — *Phil. Mag.*, 1934, **7**, vol. XVII, 783.

CONFÉRENCE SUR LES PROPRIÉTÉS MAGNÉTIQUES DES FERRITES

Par J. L. SNOEK,

Laboratoire de Recherche Philips N. V. Philips' Gloeilampenfabricken, Eindhoven (Pays-Bas).

Sommaire. — Le Fe_3O_4 stable et le γ-Fe_2O_3 instable ont été étudiés il y a longtemps par Weiss et ses élèves. L'énergie magnétocristalline de Fe_3O_4 est égale à — 10 000 joule : m³ ou — 100 000 ergs : cm³ comme l'a montré V. Quittner en 1909. Cette énergie relativement grande et la grande valeur de la magnétostriction (environ $+ 40 . 10^{-6}$) empêchent que la perméabilité initiale soit très élevée. Aussi la valeur la plus élevée, 70, obtenue par Snoek pour un échantillon artificiel de très grande pureté est du même ordre que les valeurs obtenues pour le nickel qui possède à peu près la même saturation, la même énergie magnétocristalline et, au signe près, à peu près la même valeur de la magnétostriction.

L'énergie magnétocristalline de Fe_3O_4 change de signe à une température un peu supérieure à la température où il y a un changement de phase électronique.

Verwey a donné un modèle expliquant ce qui se passe dans la magnétite lorsqu'on la refroidit au-dessous de 120° K.

La magnétite comme tous les ferrites magnétiques est un ferrite de structure « inverse ». Le fer bivalent et la moitié des ions de fer trivalents se trouvent dans les sites octaédriques. A basses températures, les électrons du fer bivalent sont ordonnés. Au-dessus de 120° K ces électrons sont mobiles, ce qui explique aussi que le Fe_3O_4 conduise bien le courant électrique.

Le γ-Fe_2O_3 et de Fe_3O_4 forment des solutions solides. Un neuvième des sites octahédriques dans le Fe_2O_3 sont vacants, ce qui explique l'instabilité.

Le $LiFe_5O_8$, au contraire, est stable parce qu'ici le nombre des ions est justement suffisant. La distribution du Li sur les sites cristallographiques est régulière au-dessous de 600° C (Braun).

Le $ZnFe_2O_4$ et le $CaFe_2O_4$ sont paramagnétiques. L'absence d'un ferromagnétisme dans ces ferrites est expliqué par la théorie de Néel. Cette théorie explique aussi pourquoi quelques solutions solides entre le $ZnFe_2O_4$ et les ferrites magnétiques comme le $NiFe_2O_4$ et le $MnFe_2O_4$ sont plus fortement ferromagnétiques que ces ferrites mêmes.

Toute autre ferrite que le Fe_3O_4 possède une magnétostriction négative. En faisant entrer le Fe_3O_4 dans le réseau d'un autre ferrite on obtient un ferrite de magnétostriction nulle. Ce fait et l'abaissement du point de Curie par le ferrite de zinc explique la découverte de Snoek de certaines compositions qui ont une perméabilité initiale assez élevée.

1. Le ferroferrite et le sesquioxyde magnétique de fer dans l'histoire du ferromagnétisme. — On sait que le minéral Fe_3O_4, la magnétite ou le ferroferrite, a joué un rôle prépondérant dans l'histoire du ferromagnétisme. Non seulement il a prêté son nom à la science, dont le ferromagnétisme n'est qu'une partie assez spéciale, mais encore le ferroferrite a soi-disant participé à la naissance du ferromagnétisme lui-même !

Les observations et les spéculations pré-scientifiques nous sont contées d'une manière agréable dans le livre d'Alfred Still (*Soul of Lodestone*, New-York-Toronto) sur ce sujet. Nous les laisserons de côté pour commencer là où la science moderne fait son apparition dans l'étude du ferromagnétisme.

Vers la fin du XIXe siècle, Pierre Weiss, stimulé par l'idée heureuse de l'aimantation spontanée et la notion du champ moléculaire, entreprend l'étude de monocristaux de magnétite pour n'en finir qu'après 30 ans d'un travail intensif et fructueux.

Déjà au début de ses recherches, une découverte sensationnelle s'annonça : celle de l'anisotropie d'un cristal ferromagnétique ayant une structure cubique. On ne s'attendait pas à cela, oubliant que la démonstration par J. J. Thomson de l'isotropie d'un cristal cubique n'est valable que dans le cas où il y a proportionnalité entre le champ et l'induction.

Un élève de P. Weiss, V. Quittner [1], reprend cette étude et de son travail on tire que l'énergie magnétocristalline de la magnétite est négative, avec une constante K de 10^5 ergs : cm³.

Ce nombre a été confirmé récemment [2] par des mesures utilisant la résonance gyromagnétique du cristal et l'accord est satisfaisant.

Dix ans après un autre élève de Weiss, Kopp, détermine la saturation magnétique d'un certain nombre de magnétites naturelles et artificielles et trouve que la saturation à la température ordinaire varie linéairement en fonction du titre en FeO avec un maximum donné par un angle vif à la concentration même où le nombre des atomes du fer bivalent est égal à la moitié de celui du fer trivalent [3].

Il donne ainsi une preuve rigoureuse de l'existence d'un composé chimique Fe_3O_4. L'auteur a répété ce travail au cours d'une étude extensive des propriétés magnétiques des ferrites [4] et mesuré aussi la valeur du champ coercitif qui, au même endroit, présente un minimum (*fig.* 1). La constance des points de Curie ajoute à la certitude de l'existence d'un seul composé chimique défini stable à basse température entre FeO et Fe_2O_3.

La perméabilité dans les champs magnétiques faibles fut mesurée par Weiss et un autre de ses éléves, K. Renger, en 1911 [5].

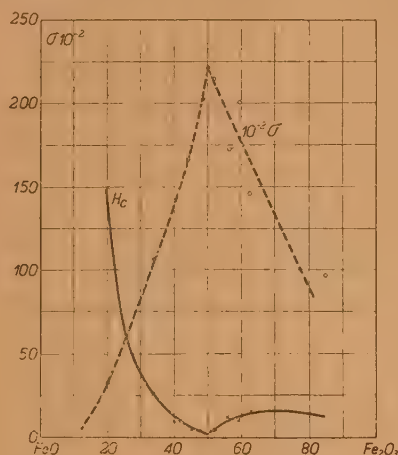


Fig. 1.

On trouve deux maxima, un situé un peu au-dessous du point de Curie, qui correspond à celui que l'on rencontre chez presque tous les corps ferromagnétiques et un autre à très basse température (— 138° C).

Des mesures faites par l'auteur sur une magnétite artificielle de très grande pureté ont donné les valeurs suivantes pour la perméabilité initiale :

Température ordinaire............	$\mu_i = 70$ (¹)
Maximum à haute température ...	$\mu_i = 500$
Maximum à basse température	$\mu_i = 275$

Le maximum à basse température touche à un mystère assez fascinant, celui de l'énergie magnétocristalline. Celle-ci change de signe ici comme dans bien d'autres substances ferromagnétiques et peut-être la magnétite donnera-t-elle la clef de l'origine ou des origines de l'anisotropie ferromagnétique. Nous en parlerons plus loin (§ 9).

Ici, nous nous bornerons à remarquer que le passage de l'énergie magnétocristalline par la valeur zéro n'est accompagné d'aucune discontinuité et ne marque donc pas de changement de phase.

20 ou 30° plus bas, la magnétite subit un véritable changement de phase. Les premières indications de l'existence d'une telle transformation ont été données par des mesures de P. Weiss et R. Forrer en 1929 [6].

La figure 2 montre que l'induction dans des champs relativement forts subit un abaissement brusque à 110° K environ. La saturation magnétique reste constante en ce point, ce qu'on constate en extrapolant les mesures vers un champ magnétique infini.

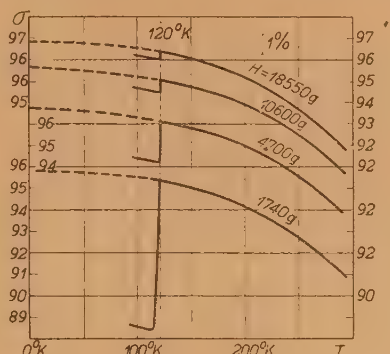


Fig. 2.

La découverte de Weiss et Forrer a stimulé un grand nombre de travaux sur la nature et les propriétés de cette discontinuité dont l'intérêt qu'elle provoque est aujourd'hui plus vif que jamais.

Millar [7] (et plus tard Okamura [8]) ont mesuré la chaleur spécifique et trouvé un maximum prononcé (*fig.* 3), s'étendant sur un intervalle d'au moins 10° C.

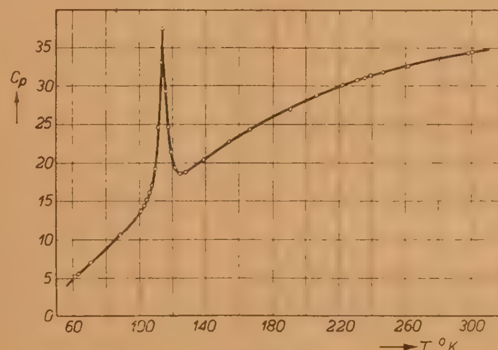


Fig. 3.

Il est probable que cet intervalle dépend de la qualité du cristal.

Très intéressante était la découverte de Ching Sien Li, élève de L. W. Mc Keehan, en 1932 [9], à savoir que l'anisotropie magnétique au-dessous du point de transformation dépend de la direction du champ pendant le passage du point critique et est telle qu'un minimum profond de l'énergie s'obtient en cette direction.

De leurs mesures des dimensions de la cellule élémentaire pendant le refroidissement, Ellefson et Taylor [10] ont déduit qu'il se produisait une dila-

(¹) Dans la plupart des cristaux naturels à la température ordinaire : $\mu_i \sim 10$ et $H_c \sim 20$ Oe (Herroun et Wilson).

tation, mais des observations récentes de Domenicali, élève de von Hippel, contredisent ce résultat.

La conductivité électrique subit une forte chute à cette température, tout au moins lorsque la composition est stœchiométrique. Verwey [11] en a déduit qu'il s'agit probablement ici d'un phénomène d'ordre affectant la distribution des ions bivalents et trivalents dans le cristal, tandis qu'au-dessus de la température de transformation leur distribution est statistique.

En 1947 enfin, Verwey, Haayman et Romeyn proposent un certain arrangement des ions bivalents et trivalents, dont nous parlerons plus tard, après avoir étudié la structure cristalline des ferrites [12].

La première explication satisfaisante de la grandeur de la saturation magnétique (qui est de l'ordre de quatre magnétons de Bohr) fut donnée par Néel en 1948. M. Néel suppose que les deux Fe‴, avec cinq magnétons chacun, sont orientés antiparallèlement, tandis que le Fe″, avec quatre magnétons, est parallèle à l'un des deux [13]. Nous en parlerons plus tard (§ 5).

Voilà à vol d'oiseau l'histoire mouvementée de la magnétite. Voici maintenant celle du sesquioxyde magnétique.

Sa connaissance est très ancienne : von Kobell, en 1838, en parle déjà dans son livre : *Grundzüge der Mineralogie*. On l'obtient aisément en chauffant la lépidocrocite ($Fe_2O_3.H_2O$), sous une de ses deux formes allotropiques; on l'obtient aussi également en réduisant à 500° C le sesquioxyde précipité d'une solution de sel ferrique et en réoxydant à 200° C [14, 15]. R. B. Sosman et E. P. Posnjak, en 1925, trouvent sa structure semblable à celle de la magnétite [16], d'où le nom de « sesquioxyde cubique » [17].

Welo et Baudisch trouvent le même résultat et vérifient que le sesquioxyde pur se transforme en $\alpha\,Fe_2O_3$ (forme hexagonale et stable du sesquioxyde) à la température même où se perd le caractère magnétique.

La transformation d'une substance fortement magnétique (3,2 magnétons de Bohr par molécule Fe_3O_4 selon Weiss et Forrer [18]) en une substance non magnétique, sans que les distances interatomiques changent notablement, a causé beaucoup de surprise et de discussions pendant des années. *Maintenant, grâce à l'analyse de Néel, nous savons, qu'en réalité, les deux substances sont antiferromagnétiques avec une compensation complète dans la modification hexagonale et partielle seulement dans la modification cubique.*

Huggett et Chaudron, en 1928 [19] trouvent que la stabilité du sesquioxyde cubique est plus grande quand il est impur. L'étude du phénomène donne lieu, en 1935, au beau travail de Michel et Chaudron [20], liant le point de Curie des sesquioxydes cubiques impurs avec leur paramètre cristallin, et conduit à attribuer par extrapolation la valeur de 675° C comme le point de Curie du sesquioxyde pur (*fig.* 4), ce qui coïncide exactement avec le point de Curie de la modification α antiferromagnétique. Cette identité constitue un problème curieux.

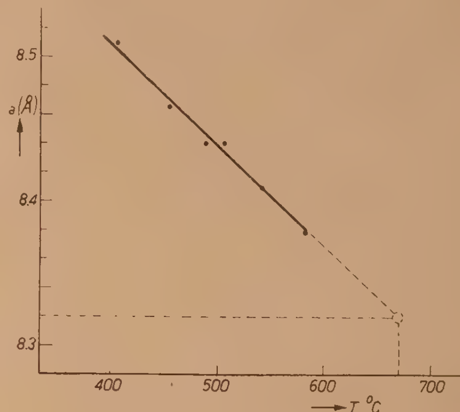


Fig. 4.

Malheureusement, Michel et Chaudron n'ont pas déterminé les saturations magnétiques de leurs préparations, ce qui aurait donné une nouvelle valeur pour le sesquioxyde cubique pur.

Le sesquioxyde cubique et la magnétite forment des cristaux mixtes, comme l'a montré Gunnar Hägg [21], en 1935 (*fig.* 5) en étudiant le paramètre cristallin de petits grains de Fe_3O_4 réoxydés à basse température.

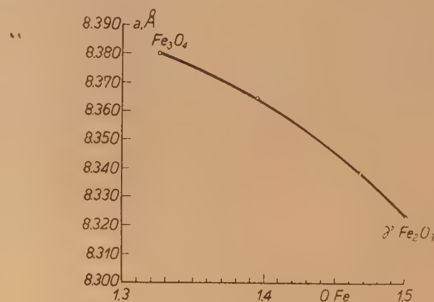


Fig. 5.

Pour comprendre le mécanisme du phénomène, il faut discuter la nature du réseau cristallin des spinelles.

2. **Quelques données cristallographiques.** — Le réseau du « spinelle » ($MgAl_2O_4$) et des composés chimiques ayant la formule XY_2O_4 (où X est un ion bivalent et Y un ion trivalent) est bien connu. Le cube élémentaire contient 8 « molécules » et ainsi 32 positions pour les anions. Ceux-ci sont à

peu près au contact les uns des autres et forment approximativement un sous-réseau cubique à faces centrées. Les 8 ions X et les 16 ions Y se logent dans les interstices de cette structure.

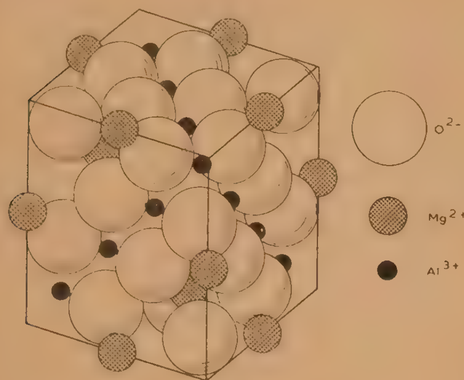


Fig. 6.

Le fait fondamental du point de vue magnétique c'est qu'il y a deux sortes de sites qu'occupent les cations X et Y. Les figures 6 et 7 montrent les positions relatives de ces deux types d'interstices (nommés 8 *f* et 16 *c*), en termes cristallographiques.

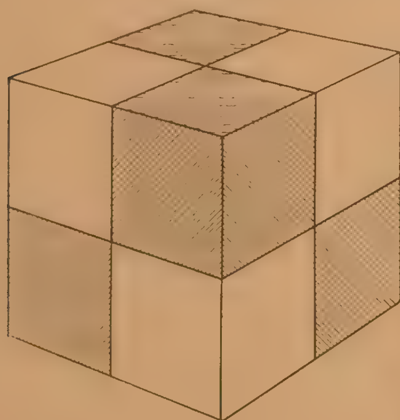


Fig. 7.

Si les ions X sont en 8 *f* et les ions Y en 16 *c*, la structure est « normale ». Les aluminates (Y = Al) et les chromites (Y = Cr) ont tous la structure « normale ». T. F. Barth et E. Posnjak [22] ont montré, en 1931, que le ferrite de magnésium possède une structure différente. Ils lui ont donné le nom de « variable atom equipoint » indiquant par ce nom que des ions différents occupent des interstices cristallographiquement identiques : thèse que nous discuterons plus tard (²).

Verwey a introduit le nom « inversé » pour ce dernier type. La structure « inversée » idéale est indiquée par la formule $Fe(MgFe)O_4$, ce qui veut dire que tous les sites 8 *f* sont occupés par Fe et non pas par Mg.

Verwey et E. L. Heilman [23] ont montré que seuls les ferrites de zinc et de cadmium ont la structure normale. Ils ont indiqué aussi que ce sont précisément les ferrites non magnétiques ou tout au moins beaucoup plus faiblement magnétiques que les autres. Il va sans dire qu'une température élevée favorisera, en général, la distribution au hasard des ions X et Y sur les interstices 8 *f* et 16 *c*. La structure normale deviendra moins normale, la structure inversée deviendra moins inversée aux températures élevées. Si la différence d'énergie entre ces deux structures est faible et si la vitesse de migration des cations est petite, on doit s'attendre à ce que la structure « idéale » ne se réalise qu'après des recuits prolongés à une température intermédiaire.

Dans ce cas, la distribution sera profondément modifiée par le traitement thermique.

C'est effectivement ce que montre l'expérience dans quelques cas, mais comme on l'expliquera tout à l'heure il faut beaucoup de prudence en cette matière.

3. **Technologie des ferrites.** — En préparant les ferrites, dans la majorité des cas, une structure homogène n'est obtenue qu'après un chauffage prolongé à haute température. Pendant ce chauffage, trois processus peuvent se passer simultanément. On a, en général :

1° une diffusion des cations à travers les couches superficielles, à structure de « spinelle », fraîchement formées sur les grains individuels;

2° une absorption ou désorption d'oxygène dépendant de la pression partielle de l'atmosphère gazeuse dans laquelle se trouve la substance pendant le chauffage;

3° un frittage des grains individuels conduisant ultérieurement à une structure imperméable à l'oxygène [24].

Seuls les traitements thermiques qui ne modifient pas le titre d'oxygène (³) sont capables d'une interprétation analogue à celle indiquée plus haut. Les

(²) Le fait même que deux sites dits « équivalents » sont occupés par des ions différents fait déjà disparaître leur équivalence. Si la distribution de ces deux espèces d'ions sur les interstices 16 *c* est au hasard le composé peut être comparé à un « cristal mixte ». Il est clair que dans la majorité des cas, il y aura une tendance à former une distribution non statistique, mais plus ou moins ordonnée.

(³) Certains oxydes volatils (CdO, Li_2O) peuvent se perdre en quantités considérables par évaporation au cours d'un traitement thermique défectueux.

résultats d'une expérience ne sont valables que lorsque la composition chimique reste constante pendant les traitements thermiques.

4. Spinelles dont la structure ne correspond pas à la formule $(XY_2O_4)_8$; le ferrite de cuivre à basse température. — Pour obtenir un composé avec une structure de « spinelle », il n'est pas indispensable que les 8 valences exigées par les 4 ions d'oxygène soient distribuées selon l'équation

$$1 \times 2 + 2 \times 3 = 8$$

indiquée par la formule $X''Y'''_2O_4$.

Il y a un grand nombre de variations possible. Nous en discuterons seulement deux.

Comme plusieurs auteurs l'ont montré, le $\gamma - Fe_2O_3$ $(Fe_{\frac{8}{3}}O_4)$ a des sites vides (1 sur 9) dans le réseau. C'est là probablement la cause de son instabilité à une température élevée. L'équation des valences est alors

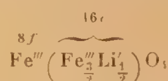
$$\frac{1}{3} \times 0 + \frac{8}{3} \times 3 = 8.$$

Selon les données cristallographiques, la distribution des trous est répartie au hasard.

On peut stabiliser le $\gamma - Fe_2O_3$ en ajoutant de l'oxyde de lithium. L'équation des valences du $Li_{\frac{1}{2}}Fe_{\frac{5}{2}}O_4$ est alors

$$\frac{1}{2} \times 1 + \frac{5}{2} \times 3 = 8.$$

On savait depuis longtemps que le ferrite de lithium avait une structure étroitement liée à celle des spinelles [25]. P. B. Braun a récemment éclairci cette question : il s'agit d'une surstructure de spinelle légèrement déformée. Le lithium est distribué sur les sites 16 *c* de sorte que la formule correcte est :



$$\overset{8f}{Fe'''}\overbrace{\left(Fe'''_{\frac{3}{2}}Li'_{\frac{1}{2}}\right)}^{16c}O_4$$

Les sites situés en 16 *c* se groupent par lignes parallèles à [110]. En prenant une de ces lignes et en y logeant un ion de lithium sur quatre sites, on obtient la surstructure établie par Braun [26].

Au-dessus de la température d'ordre, $Li_{\frac{1}{2}}Fe_{\frac{5}{2}}O_4$ est un vrai spinelle (Braun). Les cristaux mixtes de $Li_{\frac{1}{2}}Fe_{\frac{5}{2}}O_4$ et $ZnFeO_4$ contenant plus de 10 pour 100 de ce dernier composant ne s'ordonnent pas et, par conséquent, sont aussi des spinelles vrais, comme M. E. W. Gorter me l'a précisé.

Dans le ferrite de cuivre $(CuFe_2O_4)$, dont la structure est inversée $[Fe'''(Cu''Fe''')O_4]$, on a observé, à basse température, une structure tétragonale analogue à celle du ferro-ferrite à basse température [27], les ions de Cu occupant la place des ions ferreux.

5. Théorie de la saturation magnétique des ferrites de Néel, l'antiferromagnétisme asymétrique. — Les ferrites ont des propriétés paramagnétiques tout à fait anormales au-dessus du point de Curie comme l'a montré Mlle Serres [28]. La courbe $\left(\frac{1}{\chi}, T\right)$ qui est une droite si la loi de Curie-Weiss $\chi = \frac{C}{T - \theta}$ est obéie, présente chez les ferrites, une forte concavité dirigée vers l'axe des températures. C'est d'ailleurs ce qui avait été déjà constaté par Kopp en 1919 [29] sur la magnétite (*fig.* 8).

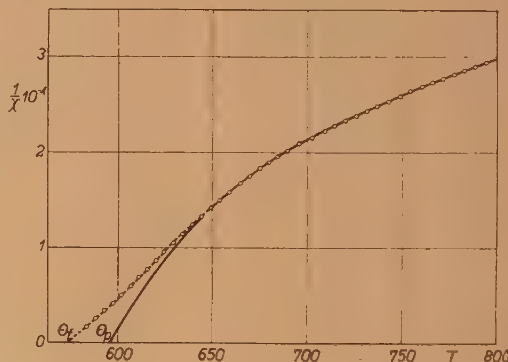


Fig. 8.

On sait, en outre, que la saturation magnétique des ferrites (la magnétite possède seulement 4 magnétons de Bohr par molécule Fe_3O_4 au lieu des 14 qu'on attend de l'action combinée de tous les spins de l'ion ferreux et des deux ions ferriques, nous servira de nouveau d'exemple) est beaucoup plus faible que celle à laquelle on devrait s'attendre.

L. Néel qui, en 1932 déjà, avait énoncé une théorie de l'antiferromagnétisme, élargie et approfondie ensuite par Fr. Bitter et J. H. Van Vleck [30], a étendu [13] ces idées, en 1948, aux propriétés des spinelles en admettant — hypothèse fondamentale — que l'interaction entre les ions magnétiques est telle que l'intégrale d'échange principale est négative, de sorte qu'elle favorise une orientation antiparallèle.

En effet, il est clair qu'en admettant l'existence de deux types de sites comme dans les ferrites (8 *f* et 16 *c*), on doit considérer trois intégrales d'échange correspondant aux interactions *f* — *f*, *c* — *c* et *f* — *c*.

Le cas le plus simple est celui où, seul, *f* — *c* est différent de zéro et négatif, avec un réseau ne contenant qu'un type d'ions magnétiques. Alors, on peut s'imaginer qu'à basse température, tous les ions situés dans un site *f* ont le spin dirigé vers l'Est et tous les ions *c* vers l'Ouest, de sorte qu'on obtient une aimantation spontanée égale à $(M - N)S$,

S étant le spin résultant de l'ion magnétique, M le nombre des sites f occupés et N le nombre des sites c occupés, tout en ayant une intégrale d'échange négative.

L'analyse de Néel a montré, en effet, que chez les ferrites toutes les intégrales d'échange ont une valeur négative et que l'interaction mixte $f - c$ est tellement plus grande que les interactions $f - f$ et $c - c$ entre sites équivalents, que ces dernières interactions sont trop faibles pour provoquer une orientation antiparallèle entre ions sur sites équivalents. C'est alors l'interaction $f - c$ qui commande la situation à basse température.

L'hypothèse de Néel permet de prévoir la valeur de la saturation magnétique à basse température à condition qu'on connaisse la distribution des ions magnétiques sur les sites et que le facteur g de Landé soit sensiblement égal à 2.

TABLEAU I.

Ferrite. 8 f 16 c	Traitement.	Spins. 8 f 16 c	Total.	Observation.
$Fe'''(Mn''Fe''')$	(¹)	$\overrightarrow{5}(\overleftarrow{5}\ \overleftarrow{5})$	5	5,0
$Fe'''(Fe''Fe''')$	(¹)	$\overrightarrow{5}(\overleftarrow{4}\ \overleftarrow{5})$	4	4,2
$Fe'''(Co''Fe''')$	(¹)	$\overrightarrow{5}(\overleftarrow{3}\ \overleftarrow{5})$	3	3,3
$Fe'''(Ni''Fe''')$	(¹)	$\overrightarrow{5}(\overleftarrow{2}\ \overleftarrow{5})$	2	2,3
$Zn''(Fe'''Fe''')$	(¹)	$0(\overrightarrow{5}\ \overleftarrow{5})$	0	0
$Cd''(Fe'''Fe''')$	(¹)	$0(\overrightarrow{5}\ \overleftarrow{5})$	0	0
$Fe'''\ Mg''\ (Mg''Fe''')$ (²) 0,86 0,14 0,86 1,14	1250°C (⁴)	$\overrightarrow{4,3}(0\ \overleftarrow{5,7})$	1,4 (³)	1,4
$(Fe'''Mg)\ (Mg''Fe''')$ (³) 0,89 0,11 0,89 1,11	700°C (⁵)	$\overrightarrow{4,45}(0\ \overleftarrow{5,55})$	1,1 (³)	1,1
$(Fe'''Cu'')\ (Cu''Fe''')$ (³) 0,83 0,17 0,83 1,17	900°C (⁴)	$\overrightarrow{4,15}\ \overrightarrow{0,17}(\overleftarrow{0,83}\ \overleftarrow{5,8})$	2,3 (³)	2,3
$(Fe'''Cu'')\ (CuFe''')$ (²), (³) 0,96 0,04 0,96 1,04	360°C (⁵)	$\overrightarrow{4,85}\ \overrightarrow{0,04}(\overleftarrow{0,96}\ \overleftarrow{5,2})$	1,3 (³)	1,3
$Fe'''(L_{\frac{1}{2}}Fe'''_{1\frac{1}{2}})$	(¹)	$\overrightarrow{5}(0\ \overleftarrow{7,5})$	2,5	2,6

(¹) Refroidi lentement.
(²) Modification orthorhombique ordonnée.
(³) Distribution calculée.
(⁴) Trempe.
(⁵) Recuit.
D'après C. W. GORTER. (*C. R. Acad. Sci.*, Paris, 230, 1950, p. 192).

Le Tableau I contient des données expérimentales de E. W. Gorter sur un nombre de ferrites simples [31].

Les mesures de la saturation des ferrites de structure complètement « inversée » du manganèse, du fer, du cobalt et du nickel s'accordent bien avec la théorie, ce qui est bien satisfaisant.

Les deux ferrites dits normaux de zinc et de cadmium ont une saturation zéro, si l'on prend soin que la stœchiométrie soit correcte et que la structure soit normale « idéale » (refroidissement lent des hautes températures).

Voilà un autre succès éclatant en ce que la théorie prévoit que ces substances sont des antiferromagnétiques authentiques.

Le cas du ferrite de magnésium est un peu plus compliqué. La structure « inversée » idéale fait prévoir une saturation magnétique zéro. En réalité, on trouve 1,4 magnétons de Bohr pour une distribution correspondante à l'équilibre à 1250° C et 1,1 magnéton de Bohr seulement en chauffant la substance à 700° C pendant quelques heures. On explique ce résultat en supposant que la structure à ces températures est celle qui est indiquée dans le Tableau, ce qui paraît raisonnable, bien qu'une confirmation qualitative à l'aide des rayons X soit désirable.

On trouve à peu près le même résultat pour le ferrite de cuivre [32]. Ici aussi l'analyse aux rayons X serait plus précieuse encore.

Pour le ferrite de lithium (structure inversée idéale), la concordance entre l'observation et la théorie est satisfaisante.

On obtient des résultats plus intéressants encore en mélangeant un ferrite magnétique avec le ferrite de zinc. Le zinc occupe toujours les sites 8 f et,

de cette manière, conduit à une augmentation de la saturation, qui à la limite donnerait 10 magnétons de Bohr pour le $ZnFe_2O_4$. La tangente initiale aux courbes, donnant le moment moléculaire en fonction de la concentration, s'extrapole bien, dans tous les cas examinés, vers 10 magnétons de Bohr, pour le ferrite de zinc pur (*fig.* 9).

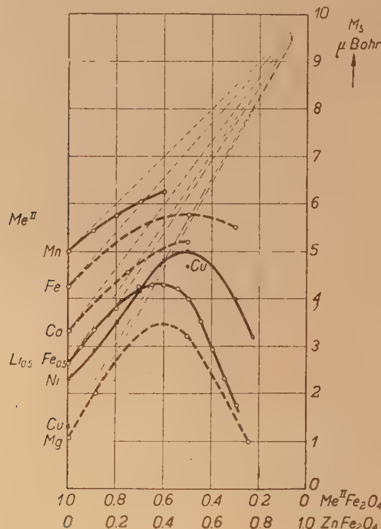


Fig. 9.

Naturellement, cette limite ne peut pas être atteinte, parce que l'interaction $f - c$ diminue sans cesse et bientôt devient trop faible pour surmonter les interactions opposantes $f - f$ et $c - c$.

6. **Variation de la saturation magnétique avec la température.** — L'approximation du champ moléculaire a été généralisée par Néel [13] pour le cas où l'on trouve deux types de sites. Le résultat a été appliqué aux ferrites. On suppose que tous les ions magnétiques sont de même espèce et qu'il en existe une fraction λ sur les sites 8 f et une fraction μ sur les sites 16 c. Désignons respectivement par $\mathbf{M}_f$, $\mathbf{M}_c$ ou $\mathbf{M}$, le moment magnétique moyen d'un ion placé sur un site 8 f, sur un site 16 c, ou d'un ion considéré indépendamment de sa place. On a

$$\lambda + \mu = 1, \qquad (1)$$

$$0 < \lambda < 0{,}5, \qquad (2)$$

$$\lambda \leq \mu \text{ (structure presqu'idéalement inversée)}, \qquad (3)$$

$$\mathbf{M} = \lambda \mathbf{M}_f + \mu \mathbf{M}_c. \qquad (4)$$

Sur les ions f agit le champ $\mathbf{h}_f$ donné par

$$\mathbf{h}_f = n(\alpha\lambda \mathbf{M}_f - \mu \mathbf{M}_c). \qquad (5)$$

Dans cette équation, $-n$ évidemment est proportionnel à l'intégrale d'échange $f - c$, αn est proportionnel à l'interaction $f - f$ (n est un nombre essentiellement positif).

Le champ $\mathbf{h}_c$ agissant sur les ions en c est égal à

$$\mathbf{h}_c = n(\beta\mu \mathbf{M}_c - \lambda \mathbf{M}_f) \qquad (6)$$

βn est proportionnel à l'interaction $c - c$.

Les vecteurs $\mathbf{M}_c$ et $\mathbf{M}_f$ ont des directions opposées. Ainsi, en substituant les valeurs absolues, on obtient :

$$h_f = n(\alpha\lambda M_f + \mu M_c), \qquad (7)$$

$$h_c = n(\beta\mu M_c + \lambda M_f). \qquad (8)$$

Une situation particulièrement simple est obtenue si les deux champs moléculaires h_f et h_c ont la même valeur. Ceci est réalisé quand on a

$$\alpha\lambda M_f + \mu M_c = \beta\mu M_c + \lambda M_f.$$

On a

$$M_f = M_c$$

pour toutes les températures, si

$$\alpha\lambda + \mu = \beta\mu + \lambda \qquad (9\,a)$$

ou

$$\lambda(1 - \alpha) = \mu(1 - \beta) \qquad (9\,b)$$

ou

$$\lambda(1 + |\alpha|) = \mu(1 + |\beta|) \qquad (9\,c)$$

en supposant α et β négatifs.

Ce cas entre autres est réalisé approximativement si

$$\lambda \sim \mu, \quad \alpha \sim \beta \quad \text{ou} \quad \lambda \sim \mu, \quad \alpha \ll 1, \quad \beta \ll 1.$$

Dans tous ces cas, la variation de la saturation magnétique avec la température a une allure presque normale. Jusqu'à présent, on n'a pas encore trouvé, chez les ferrites, de cas où la courbe $\sigma - T$ soit aussi anormale qu'il est prévu lorsque

$$\lambda(1 - \alpha) \gg \mu(1 - \beta) \quad (fig. 10) \qquad (10)$$

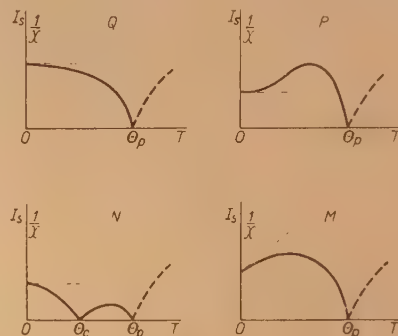


Fig. 10.

ou

$$\lambda(1 - \alpha) \ll \mu(1 - \beta). \qquad (11)$$

Il y a toutes sortes de variations intéressantes : (10) est réalisé si α est négatif et β positif. Dans ce cas, on prévoit que la saturation augmente avec la

température pour, ensuite, diminuer et disparaître vers le point de Curie.

On a trouvé un tel cas chez une toute autre classe de substances ferromagnétiques, avec la structure de la pérovskite dans lesquelles le manganèse est l'ion magnétique (conférence de Dr J. H. van Santen).

Néel prévoit un changement de signe avec la température si [11] est valable. Ce changement de signe pourrait se manifester par un changement de signe de l'aimantation rémanente. Un tel cas n'a pas encore été observé.

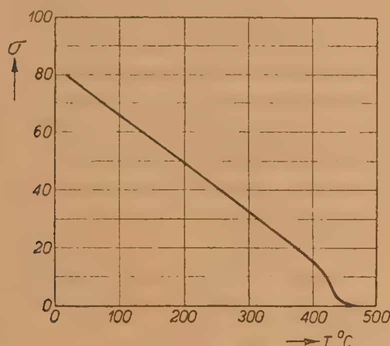


Fig. 11.

On n'obtient pas d'aimantation spontanée, si α et β sont négatifs et $\alpha\beta > 1$. Un cas très intéressant est celui où l'on approche de cette limite et où α et β

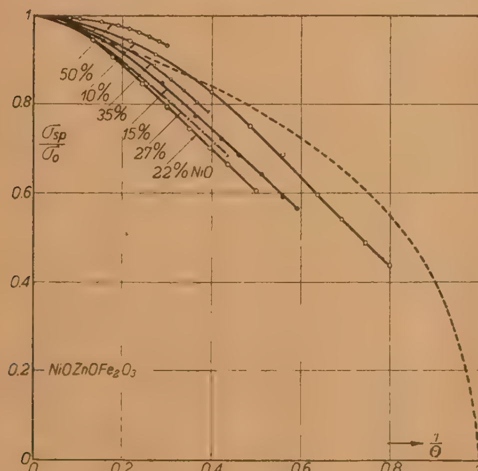


Fig. 12.

sont presque égaux. Alors on obtient une courbe σ — T très aplatie, comme il a été observé pour des cristaux mixtes du ferrite de zinc avec la magnétite [33] (*fig.* 11).

La figure 12 donne quelques résultats de Guillaud [34] sur la variation thermique de l'aimantation à saturation d'une série de ferrites mixtes de nickel et de zinc.

7. **Les interactions.** — Jusqu'ici, les intégrales d'échange observées dans les ferrites ont toujours été négatives.

L'interaction f — c est plus forte que les autres. Il sera intéressant d'avoir une théorie qui explique tous ces phénomènes.

A cause des grands ions d'oxygène qui séparent les cations magnétiques, on est sûr que l'échange est du type indirect étudié par Kramers [35].

On sait, d'après l'étude des antiferromagnétiques symétriques, que l'interaction augmente avec le volume (polarisabilité ?) de l'anion [36].

Dans le cas des ferrites, il est intéressant de remarquer que l'angle M—O—M pour l'interaction f — c est plus grand que pour les autres interactions, ce qui peut-être explique sa prépondérance.

Il est certain qu'une étude approfondie des propriétés magnétiques des spinelles nous donnera des données expérimentales intéressantes à ce point de vue.

Des valeurs de n, $n\alpha$ et $n\beta$ on déduit des nombres u_{ff}, u_{fc}, u_{cc} proportionnels aux intégrales d'échange en divisant par le nombre des voisins. Ces nombres sont donnés dans le tableau suivant selon des calculs faits par Néel.

TABLEAU II.

$Fe'''(Cu''Fe''')O_4$.	$Fe'''(Fe\ \ e''')O_4$.
$u_{ff} = -22$	$u_{ff} = -24$
$u_{fc} = -40$	$u_{fc} = -31$
$u_{cc} = -15$	$u_{cc} = 0,6$

En allant du chrome jusqu'au fer α le nombre u se change de $u = -179$ à $u = +138$, passant par un maximum égal à $+167$ chez le nickel.

Il est à remarquer que la condition nécessaire pour obtenir une seule valeur pour le champ moléculaire dans une substance comme les ferrites [équation (9)] n'est pas identique à la condition nécessaire pour que les déviations de la loi de Curie-Weiss du paramagnétisme soient égales à zéro. Celle-ci est donnée par

$$\lambda(1 + \alpha) = \mu(1 + \beta). \qquad (12)$$

8. **Expériences sur la résonance dans un champ magnétique polarisant.** — Bickford a étudié le phénomène de la résonance dans un champ polarisant normal à la direction du champ appliqué qui est de haute fréquence (« *X*-band » : 9 000 Mc : s ou 3,3 cm; « *K*-band » : 24 000 Mc : s ou 1,25 cm) utilisant des monocristaux de magnétite.

De ces expériences, on peut déduire le facteur g

et la constante K, de l'énergie magnétocristalline. Comme on sait, la fréquence reste constante dans ces expériences, on varie le champ polarisant en cherchant la résonance.

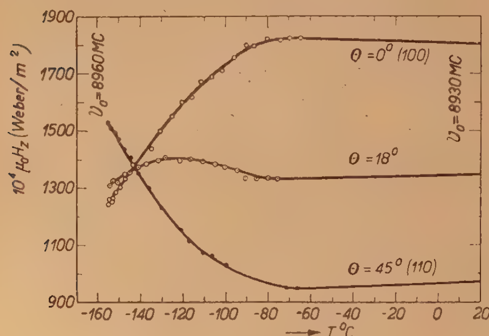


Fig. 13.

La figure 13 montre la variation de H_z (champ polarisant parallèle à l'axe des z) avec la température dans un monocristal de magnétite utilisant divers azimuts dans le plan (100). Sur ces courbes, on voit d'un coup d'œil que l'anisotropie est zéro à — 143° C, la variation de K_1 avec la température est montrée dans la figure 14. Comme chez beaucoup d'autres cristaux ferromagnétiques, le passage du point zéro n'est caractérisé par aucune anomalie. Le facteur g, qui est égal à 2,17 à la température ordinaire semble s'approcher d'une valeur limite 2,06 à basse température.

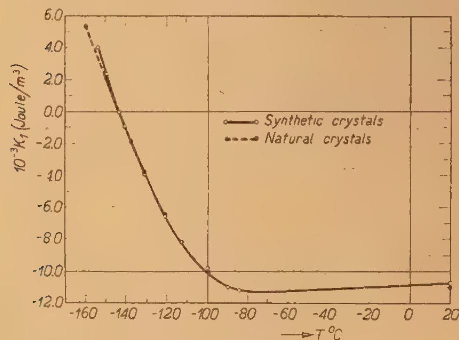


Fig. 14.

Des déterminations récentes de H. G. Beljers et D. Polder [37] du facteur g de cristaux mixtes de ferrite de nickel et de ferrite de zinc ont donné, comme résultat, que g décroît de 2,36 à 1,95. Ces valeurs sont un peu trop petites car le diamètre de la sphère utilisée (2 mm) n'est pas suffisamment petit comparé à la longueur d'onde dans l'intérieur de la sphère. Les propriétés de sels paramagnétiques de nickel font prévoir que g sera plus grand que 2 pour le ferrite de nickel, tandis que pour le ferrite de zinc on prévoit la valeur 2.

9. **L'énergie magnétocristalline.** — L'ensemble des faits connus sur l'énergie magnétocristalline en fonction de la température et de la composition chimique chez le fer, le cobalt, le nickel et leurs alliages binaires et ternaires recuits, ordonnés et laminés à froid, n'a pas suffi jusqu'ici pour voir clair dans une relation entre cette énergie d'anisotropie et d'autres propriétés de ces substances.

On trouve souvent un changement de signe avec la température, ce qui indique que probablement deux facteurs au moins contribuent à cette énergie.

Les expériences de Ch. Guillaud [38] sur quelques composés de manganèse avec d'autres métaux ont montré en un cas (MnBi) un changement de signe à 84° K, dans un autre cas (Mn_2Sb), la variation avec la température est presque nulle sans qu'on puisse donner la cause de cette constance ou de cette grande différence entre ces deux substances.

Les changements de l'énergie magnétocristalline en fonction de la température observés chez le ferroferrite sont intéressants à cet égard, puisqu'ici on ne trouve pas seulement une variation de l'énergie magnétocristalline avec la température, mais aussi à basse température un changement de symétrie.

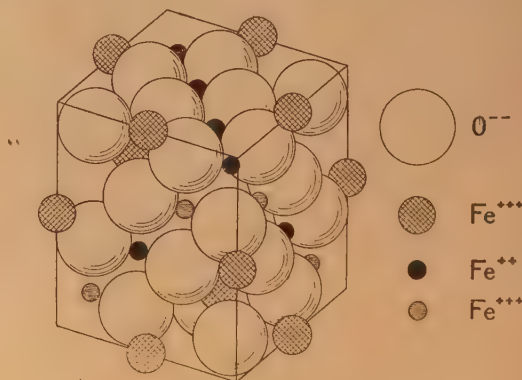


Fig. 15.

La figure 15 montre le modèle qu'ont proposé Verwey, Haayman et Romeyn [39] pour le ferroferrite uniaxe à basses températures.

Les expériences récentes de Bickford et Dominicali prouvent qu'une direction [100] est direction privilégiée à ces températures.

Au-dessus de la température de la transition, la symétrie est cubique, de sorte que, maintenant, pas un axe, mais trois axes [100] sont des directions privilégiées. De la petite valeur du changement d'enthalpie on peut tirer que probablement l'ordre trouvé au-dessous du point de transition ne disparaît

pas complètement en passant ce point [40]. On peut imaginer qu'immédiatement au-dessus du point de transition, l'ordre trouvé au-dessous de ce point persiste, mais que la cohérence à longue distance disparaît.

De cette manière, on explique le signe de K_1 au-dessus du point de transition. Le changement de signe observé 20° plus haut pourrait être attribué à un affaiblissement de cet ordre local. Nous ne savons encore rien de certain du mécanisme rendant la constante K_1, négative à haute température, mais c'est probablement un effet qui est beaucoup moins sensible à une variation de la température.

Peut-être le couplage spin-orbite est-il responsable de cet effet!

Cette conclusion est confirmée par des conclusions qualitatives sur la perméabilité des ferrites simples du type XY_2O_4.

La perméabilité est petite dans les ferrites de cobalt et de nickel, elle est beaucoup plus élevé dans le ferrite de manganèse.

Peut-être n'est-ce pas un accident que ce soit précisément l'ion Mn″ avec configuration S qui conduise à la plus grande perméabilité ($\mu_i = 240$) observée jusqu'ici [41] pour les ferrites simples.

Cependant, on doit réaliser que la grandeur de la saturation magnétique aussi est importante.

Les cristaux mixtes des ferrites magnétiques avec les ferrites de zinc ont une saturation magnétique bien plus grande que les ferrites eux-mêmes.

10. **La magnétostriction.** — On a signalé que, seul, entre tous les ferrites simples, le ferro-ferrite a une magnétostriction positive et que tous les autres sont négatifs avec de nouveau le ferrite de manganèse qui a une magnétostriction bien plus petite que les autres.

Domenicali a mesuré la magnétostriction de monocristaux de ferro-ferrites en fonction de la température. Les courbes obtenues sont compliquées et ne permettent aucune conclusion jusqu'ici.

11. **Dispersion et absorption à hautes fréquences.** — Les ferrites à cause de leur résistance spécifique électrique relativement grande sont les substances indiquées pour l'usage aux hautes fréquences.

Cependant, un ferrite quelconque fabriqué sans précaution spéciale n'a pas de propriétés satisfaisantes à ce point de vue.

On observe qu'entre 10^5 et 10^6 p : s l'angle de perte est souvent déjà très grand, et sans que les courants de Foucault en soient la cause.

L'explication de ce fait que nous pouvons donner est qualitative et à cause de cela non rigoureuse.

On sait maintenant qu'une rotation à haute fréquence est accompagnée d'un effet de résonance à cause de la nature de gyroscope du spin. La théorie donne des résultats exacts pour le cas où l'anisotropie est telle qu'une direction privilégiée existe normalement à la direction du champ appliqué [42].

Nous supposerons d'abord que l'énergie magnétocristalline ne dépend que de l'angle θ entre la direction du vecteur de l'aimantation et la direction privilégiée.

On a alors

$$f_0(\mu_i - 1) = g \,|\, M,$$

dans laquelle f_0 est la fréquence où se trouve l'effet de résonance, μ_i la perméabilité initiale, M l'aimantation spontanée et g un facteur universel (la constante gyromagnétique).

Il va sans dire que dans la région de la résonance on a de deux choses l'une : ou bien une perméabilité fortement augmentée qui tombera à des valeurs négatives au-dessus de la résonance pour ensuite devenir de plus en plus petite, ou bien un amortissement fort dissimule tout cela et l'on n'observe que des pertes très larges et un anéantissement graduel de la partie réelle de la perméabilité. Au moins est-il certain que la fréquence f_0 joue le rôle d'une fréquence limite au-dessus de laquelle on ne peut s'attendre à une perméabilité réelle et sans angle de pertes sensible.

Le fait que M est moins grand dans les ferrites que dans le fer conduit à une fréquence f_0 relativement petite pour les ferrites.

Cependant, on observe souvent des pertes fortes et variables à des fréquences plus petites que celles données par la formule.

L'explication est que la symétrie de l'anisotropie magnétique peut différer de celle adoptée dans notre modèle dans des matières qui ont des tensions internes appréciables ou peut-être des pores qui influencent aussi l'anisotropie locale.

On a calculé la fréquence f_0 dans le cas où μ_i est différent pour les deux directions principales normales à la direction privilégiée. Ce sont les axes x et y, tandis que z est la direction privilégiée. La formule, modifiée, devient

$$f_0(\mu_{ix} - 1)^{\frac{1}{2}}(\mu_{iy} - 1)^{\frac{1}{2}} = |g|\,|M|.$$

Soit x la direction du champ appliqué. Si μ_{iy} est plus grand que μ_{ix} on voit f_0 adopter des valeurs bien plus petites que celles prévues en supposant que μ_{ix} et μ_{iy} sont égaux.

C'est là la cause probable du fait incontesté qu'une légère déviation de la stœchiométrie causée par une dissociation partielle à la température de chauffage conduit souvent à des pertes plus grandes que dans le cas où la structure est plus homogène et plus idéale.

Remarque de M. E. V. Gorter. — Le ferrite de calcium $CaFe_2O_4$ n'a pas la structure spinelle et il n'est pas ferromagnétique. Cependant, on peut

substituer dans le ferrite de zinc une partie du Zn par le Ca, en conservant la structure spinelle. Ces cristaux mixtes sont ferromagnétiques. Par la trempe, on réussit à préparer des cristaux mixtes dans lesquels plus que le tiers du métal bivalent est du calcium. Or, le $Ca_{0,35}Zn_{0,65}Fe_2O_4$ a un moment moléculaire supérieur à 5 μ_B (mesure à température de l'azote liquide et 6 000 Oe), ce qui est bien supérieur à celui du $Ni_{0,35}Zn_{0,65}Fe_2O_4$ qui contient encore des ions Ni porteurs de moment.

Le point de Curie est également plus haut et d'environ 300° C.

En supposant que le Ca avec sa préférence prononcée pour une coordination octaédrique se situe sur les sites B, on a la formule suivante où les ions placés sur les sites octaédriques B sont enfermés entre crochets :



$$Zn_{0,65}Fe_{0,35}[Ca_{0,35}Fe_{1,65}]O_4,$$

pour laquelle, selon Néel, on calcule, en négligeant l'interaction BB : 6,5 μ_B ;

ou, si une partie du Zn se trouve sur les sites B :



$$Zn_{0,65-x}Fe_{0,35+x}[Ca_{0,35}Zn_xFe_{1,65-x}]O_4,$$

pour laquelle on calcule, en négligeant l'interaction BB : $(6,5\text{-}10\,x)\mu_B$.

Nous croyons que l'explication est celle-ci : l'ion Ca avec $r = 1,06$ Å est trop grand pour donner un ferrite $CaFe_2O_4$ à structure spinelle. Dans les cristaux mixtes spinelles le Ca^{2+} sur les sites octaédriques (B) pousse les ions O^{2-} dans la direction des sites tétraédriques, en diminuant le paramètre u, ce qui conduit à un angle A-O-B plus grand (et un angle B-O-B plus petit). C'est pourquoi l'interaction Fe(A)-O-Fe(B) est favorisée aux dépens de l'interaction Fe(B)-O-Fe(B) (*cf.* la conférence de M. Van Vleck, p. 00), ce qui explique la saturation et le point de Curie très élevés pour des compositions près du ferrite de zinc. (Quand x n'est plus zéro, l'explication est encore valable parce que la valeur du moment de saturation donne une valeur maxima pour x.)

Pour vérifier cette hypothèse, nous avons préparé encore une série de cristaux mixtes du ferrite de nickel et du ferrite de cadmium. L'ion de Cd^{2+} ($r = 1,03$) sur le site A étant plus grand que l'ion de Zn^{2+} pourrait pousser l'ion O^{2-} dans une direction (111), en augmentant le paramètre u dans tout le réseau, ce qui conduirait à un angle A-O-B plus petit (et un angle B-O-B plus grand). L'interaction Fe(A)-O-Fe ou Ni(B) serait alors diminuée en faveur de l'interaction B-O-B. En effet, nous avons trouvé que la courbe de la saturation *vs* composition se situe au-dessous de la courbe pour les ferrites de Ni et de Zn, et que les points de Curie aussi sont au-dessous de ceux des ferrites de Ni et de Zn avec les teneurs de Ni identiques.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] QUITTNER V. — *Ann. Physik*, 1909, **30**, 289.
[2] BICKFORD R. — *Phys. Rev.*, 1949, **75**, 1298 et 1949, **76**, 137.
[3] KOPP, *Thèse*, Zurich, 1919.
[4] SNOEK J. L. — *Physica*, 1936, **3**, 361.
[5] RENGER K. — *Thèse*, Zurich, 1911. — WEISS P. et RENGER K. — *Arch. Elektrotechnik*, 1914, **2**, 406.
[6] WEISS P. et FORRER R. — *Ann. Physique*, 1929, **12**, 279.
[7] MILLAR R. W. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1929, **51**, 215.
[8] OKAMURA T. — *Sci. Rep.*, 1932, **21**, 231.
[9] CHING HSIEN LI. — *Phys. Rev.*, 1932, **40**, 1002.
[10] ELLEFSON B. S. et TAYLOR N. W. — *J. Chem. Phys.*, 1934, **2**, 58.
[11] VERWEY E. J. W. — *Nature*, 1939, **144**, 327.
[12] VERWEY E. J. W., HAAYMAN P. W. et ROMEYN F. C. — *J. Chem. Phys.*, 1947, **15**, 181.
[13] NÉEL L. — *Ann. Physique*, 1948, **3**, 137.
[14] MALAGUTI. — *Ann. chim. phys.*, 1863, **69**, 214.
[15] ABRAHAM H. et PLANIOL R. — *C. R. Acad. Sc.*, 1925, **180**, 1328.
[16] SOSMAN R. B. et POSNJAK E. — *J. Ac. Sci.*, Washington, 1925, **15**, 329.
[17] BRAGG W. L. — *Phil. Mag.*, 1915, **30**, 305.
[18] WEISS P. et FORRER R. — *Loc. cit.*, 1929, (6).
[19] HUGGETT J. et CHAUDRON G. — *C. R. Acad. Sc.*, 1928, **186**, 1617.
[20] MICHEL A. et CHAUDRON G. — *C. R. Acad. Sc.*, 1935, **201**, 1191.
[21] HAGG G. — *Z. Phys. Chem.*, 1935, B **29**, 95.
[22] BARTH T. F. et POSNJAK E. — *J. Wash. Ac. Sci.*, 1931, **21**, 255; *Z. Krist.*, 1932, **82**, 325.
[23] VERWEY E. J. W. et HEILMANN E. L. — *J. Chem. Phys.* 1947, **15**, 174.
[24] SNOEK J. L. — Development of new magnetic materials, Amsterdam, 1947.
[25] KORDES E. — *Z. kristall.*, 1935, A **91**, 193. — HOFFMANN A. — *Naturwiss*, 1938, **26**, 431.
[26] BRAUN P. B. — *Acta Cristallographica* (sous presse).
[27] WEIL L., BERTAUT F. et BOCHIROL L. — *J. Phys. Rad.*, 1950, **11**, 47 S.
[28] SERRES A. — *Ann. Physique*, 1932, **17**, 53.
[29] KOPP. — *Thèse*, Zurich, 1919.
[30] NÉEL L. — *Ann. Physique*, 1932, **17**, 5; 1936, **5**, 232. — BITTER Fr. — *Phys. Rev.*, 1938, **54**, 79. — VAN VLECK J. H. — *J. Chem. Phys.*, 1941, **9**, 85.
[31] GORTER E. W. — *C. R. Acad. Sc.*, 1950, **230**, 192.
[32] NÉEL L. — *C. R. Acad. Sc.*, 1950, **230**, 190.
[33] SNOEK J. L. — New Developments of Magnetic Materials, Amsterdam, 1947, p. 99.
[34] GUILLAUD Ch. — *C. R. Acad. Sc.*, 1949, **229**, 1133.
[35] KRAMERS H. A. — *Physica*, 1934, **1**, 182.
[36] SQUIRE C. F. — *Phys. Rev.*, 1939, **56**, 922, 960.
[37] BELJERS H. G. et POLDER D. — *Nature* (sous presse).
[38] GUILLAUD Ch. — *Thèse*, Strasbourg, 1943.
[39] VERWEY E. J. W., HAAYMAN P. W. et ROMEYN F. C. — *J. Chem. Phys.*, 1947, **15**, 181.
[40] BOER F. de., VAN SANTEN J. H. et VERWEY E. J. W. *Colloques de Ferromagnétisme*, Grenoble, 1950.
[41] SNOEK J. L. — New Developments in Magnetic Materials, Amsterdam, 1947, p. 105.
[42] SNOEK J. L. — *Physica*, 1948, **14**, 207.

PROPRIÉTÉS MAGNÉTIQUES DES FERRITES

Par Charles GUILLAUD.

Sommaire. — Nous donnons une étude générale des propriétés magnétiques des ferrites simples et mixtes et nous les discutons en vue d'établir les relations qui existent entre ces propriétés et la distribution des ions dans les ferrites à structure de spinelle.

1. **Introduction.** — Nous nous sommes proposé l'étude des propriétés ferromagnétiques des ferrites répondant à la formule générale (Fe_2O_3, MO, M'O...); M, M', ..., représentant les ions des métaux bivalents : Mn, Fe, Co, Ni, Mg, Zn; le titre moléculaire en Fe_2O_3 étant égal à 50 pour 100. Il s'agit soit de ferrites simples ne contenant qu'une seule espèce d'ions bivalents, soit de ferrites dits « mixtes » dans lesquels on incorpore deux ou trois ions bivalents différents. Nous pouvons aussi représenter ces ferrites par la formule développée :



$$(Fe_2^{+++}, M_x^{++}, M'^{++}_y, M''^{++}_z)O_4^{--} \quad \text{avec} \quad x + y + z = 1.$$

Cette étude nous a permis d'apporter des éléments importants à la compréhension du mécanisme du ferromagnétisme de ces matériaux.

Nous ne discuterons que des moments à saturation réservant les autres propriétés, en particulier l'aimantation initiale, l'hystérésis, etc., pour d'autres publications.

2. **Préparation.** — Les préparations des ferrites sont particulièrement difficiles à cause des nombreux paramètres qui interfèrent : état physico-chimique des poudres, pression d'agglomération, température et temps de chauffage, atmosphère de recuit, etc.

Nous ne nous étendrons pas sur les nombreux problèmes d'ordre chimique que nous avons eu à résoudre. Ils sortent du cadre de cette étude et feront également l'objet de publications spéciales. Nous ne donnerons ici que les principes qui ont guidé notre travail.

Nous avons mis au point, pour chaque cas particulier, une technique de préparation telle que nos matériaux possédaient les caractéristiques suivantes, permettant leur parfaite définition :

1° Impuretés inférieures à 0,02 pour 100 en poids.

2° Le rapport $\frac{\text{atomes de fer}}{\text{atomes M}}$ était égal au rapport théorique à 1/2 000e près.

3° La teneur en ions Fe^{++} ou en ions $M^{>++}$ était inférieure à 0,05 pour 100 en poids.

4° Phase unique, très bien cristallisée (d'après des études magnétiques et aux rayons X).

5° Homogénéité telle qu'elle permettait la reproduction des propriétés magnétiques de saturation au 1/1000e près en différents points du matériau.

On peut distinguer deux groupes de ferrites, ceux dont les propriétés magnétiques sont indépendantes, dans de larges limites, de la température de cuisson et de la vitesse de refroidissement et ceux dont les propriétés dépendent de ces conditions de préparation. Nous préciserons chaque cas particulier.

Si les conditions de définition ci-dessus sont remplies, les propriétés magnétiques des ferrites du premier groupe (stables aux traitements thermiques) sont reproductibles au 1/500e près d'un échantillon à l'autre. On obtient aussi cette précision avec les ferrites du deuxième groupe, à température et vitesse de refroidissement constantes.

Nous insistons sur cet aspect chimique du problème, quant aux principes, car pour pouvoir tirer des conclusions générales de l'étude des ferrites, il est indispensable de les bien définir. Comme d'autre part les propriétés magnétiques sont très sensibles aux différentes causes d'imperfection, même minimes, on voit toute l'importance de leur parfaite préparation.

3. **Propriétés ferromagnétiques.** — 1. — *Ferrites simples et mixtes de manganèse et de Zinc* [1]. — Nous avons fait varier le titre moléculaire en MnO de ces ferrites de formule générale (Fe_2O_3, MnO, ZnO) de 10 à 50 pour 100 tout en maintenant

constant et égal à 50 pour 100 le titre moléculaire en Fe_2O_3, le complément étant fourni par ZnO.

La figure 1 représente la variation de l'aimantation σ (moment magnétique de l'unité de masse) en fonction de $\frac{1}{H_i}$ (H_i étant le champ intérieur). On constate que la loi d'approche $\sigma_H = \sigma_\infty \left(1 - \frac{a}{H}\right)$ est satisfaite depuis le ferrite simple, jusquau ferrite mixte renfermant 20 pour 100 de MnO. Puis, audessous de ce titre, les ferrites se saturent très difficilement, la loi en $\frac{1}{H}$ fait alors place à la loi en $\frac{1}{H^2}$.

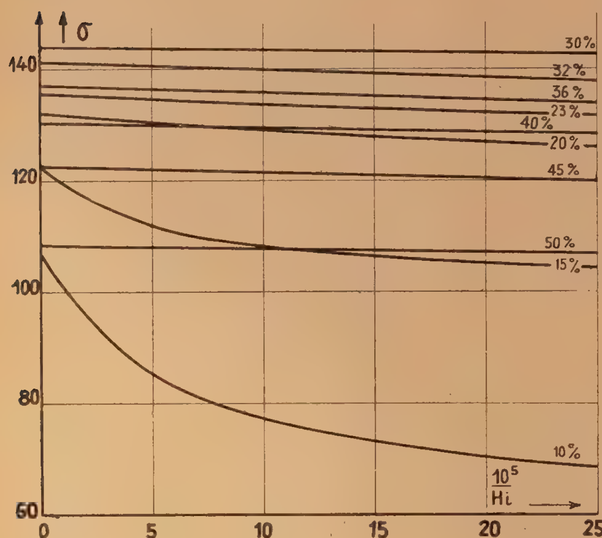


Fig. 1.

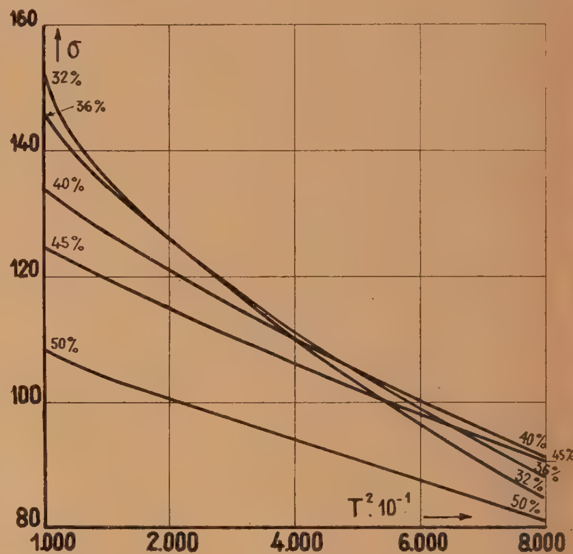


Fig. 2.

Les lois d'approche en fonction de la température sont représentées (*fig.* 2, 3 et 4). Nous constatons que la loi en T^2 donne une courbure qui va en s'accentuant pour les titres moléculaires en MnO décroissants; les mesures ont été poursuivies jusqu'à $T = 20°$ K.

Sur la figure 5 sont reproduites les variations des aimantations spontanées $\frac{\sigma_s}{\sigma_0}$ en fonction de $\frac{T}{\theta}$.

Enfin, dans le tableau I sont groupées les principales caractéristiques magnétiques : l'aimantation σ pour un champ intérieur de 18 500 Oe et à la température de 285° K ($\sigma_{18507,\ 285°\ K}$), nous donnons également cette aimantation aux températures de 77° K et 20° K, ainsi que la saturation absolue $\sigma_{\infty,0}$.

Dans la colonne suivante figurent les valeurs de n en magnétons de Bohr (μ_B). Pour obtenir ces valeurs, nous avons divisé la saturation absolue moléculaire ($\sigma_{\infty,0}$ × masse moléculaire) par la valeur du magnéton de Bohr (5 593). Il s'agit, en fait, du moment d'un ion de la molécule. *Dans toute l'étude qui va suivre, c'est cette donnée qui sera la plus utilisée.*

Dans la dernière colonne, figurent les points de Curie, qui varient d'ailleurs linéairement en fonction du titre.

TABLEAU I.

MnO (pour 100).	σ_{18500}, 285° K.	77° K.	20° K.	σ_∞, 0.	n (μ_B).	θ_f (°C).
10....	11,8	84,5	92,1	115	4,91	–
15....	33,2	111,8	130,2	146	6,23	–
20....	55,0	129,7	150,1	160	6,78	70
23....	63,0	134,6	154,4	163	6,89	108
26....	71,6	138,0	156,6	165	6,95	136
29....	80,5	140,3	156,6	163	6,87	156
30....	79,6	143,0	157,1	163	6,84	164
32....	84,2	140,7	150,5	155	6,50	180
36....	90,4	138,0	144,6	146	6,10	218
40....	91,5	129,7	133,4	134,1	5,58	240
45....	89,0	121,7	124,2	124,5	5,15	266
50....	80,0	105,8	109,1	110,6	4,56	295

2. *Ferrites simples et mixtes de cobalt et de zinc* [2] — Nous ne signalerons, en ce qui concerne ce deuxième groupe, que l'anomalie que nous avons observée. En effet, les courbes $\sigma = f(T)$ à champ constant (*fig.* 6) sont à cet égard suggestives. Une étude faite à 20° K nous a montré que l'aimantation spontanée, à cette température, était conforme à celle que l'on pouvait attendre des mesures faites

aux températures supérieures à l'anomalie, d'où un même état électronique des couches 3 *d* avant et après l'anomalie.

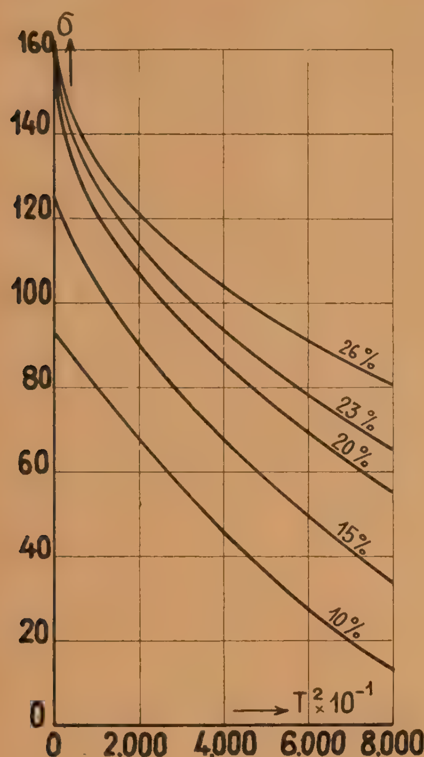


Fig. 3.

On peut rapprocher cette anomalie de celle étudiée par Weiss et Forrer sur Fe_3O_4.

TABLEAU II.

CoO (pour 100).	$\sigma_{18\,000}$ 285 °K.	$\sigma_{18\,000}$ 77 °K.	$\sigma_{18\,000}$ 20 °K.	σ_∞, 0.	n (μ_B).	θ_f (°C).
10....	18,5	62,0	72.6	95	4,06	25
15....	39,3	91,1	95,5	114	4,90	82
20....	61,0	119,2	126,0	132	5,78	137
30....	87.5	128,5	133,2	143,0	6.03	275
40....	93,7	110,0	110,0	115,5	4,87	389
45....	90,0	93,9	94,1	102,0	4,29	460
50....	83.6	83,0	82,6	87,5	3.67	515

Nous nous sommes un peu étendu sur les propriétés magnétiques des ferrites de manganèse et de cobalt afin d'en montrer la diversité. Nous nous contenterons, dans la suite, de ne donner que les valeurs de l'aimantation à saturation *n* définie ci-dessus, permettant de discuter du mécanisme du ferromagnétisme des ferrites, ce qui est le but principal de cette étude.

Le tableau II reproduit les principales valeurs magnétiques intéressantes.

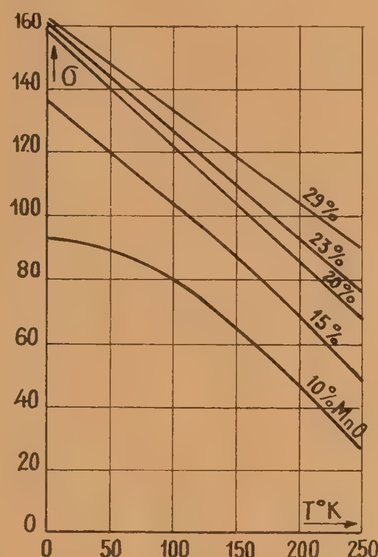


Fig. 4.

3. *Ferrites simples et mixtes de nickel et de zinc* [3]. — On trouvera dans le tableau III les principales données magnétiques.

TABLEAU III.

NiO (pour 100).	n (μ_B).	σ_∞, 0.	θ_f.
50............	2,40	56,1	600
45............	3,02	71,8	592
40............	3,76	89,2	528
35............	4,42	104,6	455
30............	4,90	115,6	400
27............	5,36	126,2	375
22............	5,30	124,5	288
20............	5,08	119,2	270
15............	4,47	104,6	212
10............	3.10	72.3	85

4. **Mécanisme du ferromagnétisme des ferrites.** — Tous les ferrites qui font l'objet de cette étude, possèdent un réseau cristallin identique à celui des Spinelles, type H_{11} de Ewald. Les ions oxygène, plus gros que les autres, forment un empilement cubique compact. Dans les interstices se placent les ions métalliques; ces derniers ont à leur disposition deux sortes de cavités, les cavités tétra-

édriques (ou sites A), entourées de quatre voisins oxygène et les cavités octaédriques (ou sites B), entourées de six voisins oxygène. Par molécule, il existe un site A et deux sites B occupés.

On distingue dans les spinelles plusieurs sortes de structures. Dans la structure *normale*, les sites A sont occupés par les ions M^{++} et les sites B par les ions Fe^{+++}. Dans la structure dite inverse, ce sont les sites A, qui sont occupés par les ions Fe^{+++}, les autres ions trivalents et bivalents, à égalité, se répartissent au hasard sur les sites B. Enfin, dans la structure *mixte* une certaine fraction seulement des ions trivalents occupe les sites A.

On peut donc concevoir un passage continu de la structure normale à la structure inversée.

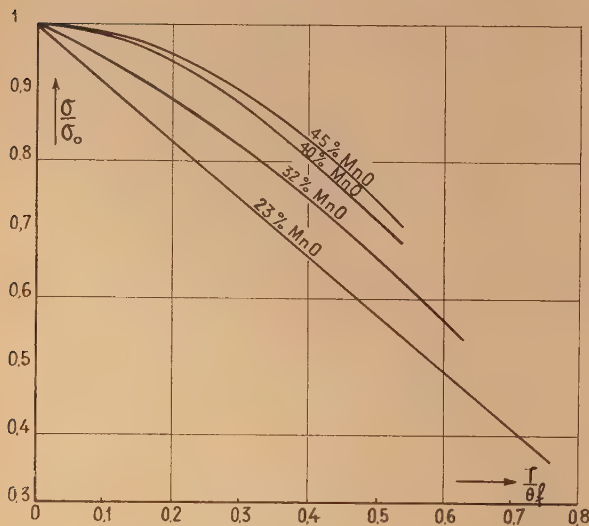


Fig. 5.

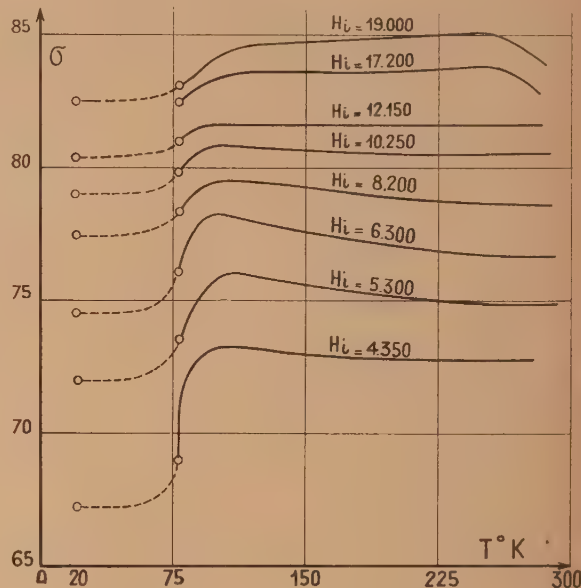


Fig. 6.

L. Néel, dans de très importantes études [4, 5, 6, 7], a émis l'hypothèse que le ferromagnétisme est essentiellement dû à des interactions négatives d'échange entre les pins des ions A et B, ce qui entraîne comme conséquence la disposition antiparallèle des moments de ces ions. *Dans ces conditions, dans une structure à* 100 *pour* 100 *inverse, les spins des ions* Fe^{+++} *se compensent et le moment mesuré est celui des ions* M^{++}.

Nous allons discuter de ce schéma ionique très simple en fonction de nos résultats.

1. *Ferrites simples de* Mn, Fe, Co, Ni. — Dans le Tableau IV figurent les moments calculés de ces différents ferrites d'après l'hypothèse que seuls les ions M^{++} sont responsables du moment et en supposant qu'il n'y ait pas de moment orbital. Les ions Mn^{++}, Fe^{++}, Co^{++}, Ni^{++} sont dans les états $3d^5$, $3d^6$, $3d^7$, $3d^8$, ils possèdent donc des moments théoriques de 5, 4, 3, 2 μ_B. Nous avons inscrit, au-dessous, les moments à saturation n déduits de nos expériences (moments expérimentaux) les points de Curie θ_f ainsi que les valeurs de $\sigma_{\infty,0}$.

Tableau IV.

n (en μ_B).	Mn^{++} [8'].	Fe^{++} [8].	Co^{++} [8'].	Ni^{++} [3].
Moment théorique....	5	4	3	2
Moment expérimental..	4,60	4,03	3,70	2,40
Point de Curie (°C)....	295	570	515	600
$\sigma_{\infty,0}$................	110,6	97,4	88,2	57,2

Nous n'avons fait figurer dans ce tableau que les ions qui conduisent à des ferrites inverses très stables, c'est-à-dire dont l'aimantation n'est pas fonction, dans de très larges limites, des traitements thermiques, et qui, par conséquent, sont caractérisés par la valeur de n, indépendamment de toute autre hypothèse.

Nous allons discuter de ces différentes valeurs.

Des mesures récentes [9] sur la détermination du facteur de Landé, par la méthode de la résonance ferromagnétique, ont donné pour le ferrite de nickel qui a servi à nos mesures $g = 2,22$. D'autres mesures de résonance, effectuées sur un mono-

cristal — ce qui a permis de tenir compte de l'énergie magnétocristalline — conduisent à $g = 2,19$.

On peut donc attribuer l'excès du moment expérimental ($2,40\ \mu_B$) sur le moment prévu ($2\ \mu_B$) à une fraction de moment orbital.

D'autres mesures effectuées, sur le ferrite de cobalt, n'ont pas permis la détermination précise de g à cause de la bande de résonance trop large par suite de l'importance de l'énergie magnétocristalline de ce ferrite. Ces mesures seront reprises sur des monocristaux.

Pourtant l'étude des sels paramagnétiques de cobalt permet d'envisager, comme pour le ferrite de nickel, un moment orbital important; mais seule la connaissance de la valeur de g apportera une preuve définitive.

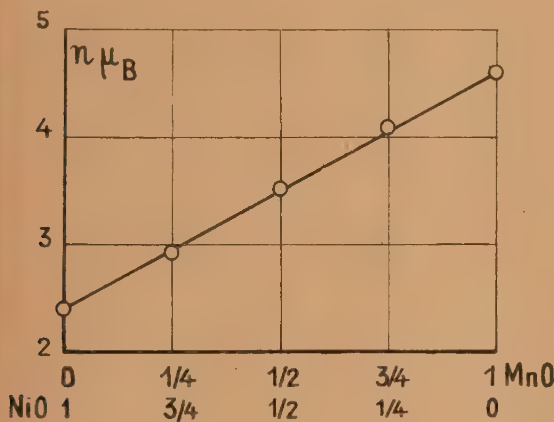


Fig. 7.

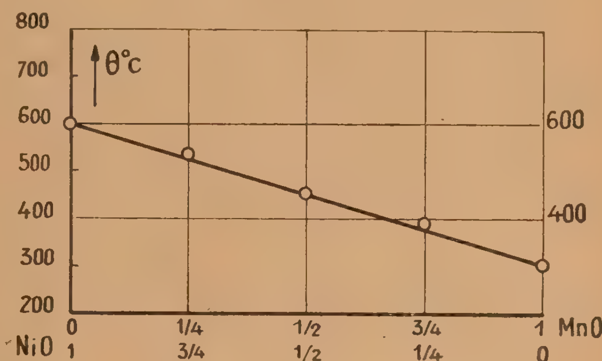


Fig. 8.

En ce qui concerne l'ion Fe^{++}, l'accord est excellent entre le moment théorique prévu et le moment expérimental.

Par contre, le moment de l'ion Mn^{++} s'écarte nettement de la valeur prévue de $5\ \mu_B$.

Des mesures [10], effectués sur l'échantillon de Fe_2O_3MnO ayant servi à nos mesures, ont donné $g = 1,997 \pm 0,003$, donc avec une très bonne approximation $g = 2$.

Comme on pouvait s'y attendre, dans l'état fondamental ^6S, les ions Mn^{++} n'ont qu'un moment de rotation et pas de moment orbital.

Ce résultat, secondairement, confirme la valeur des mesures de résonance ferromagnétique.

On peut se demander si, malgré toutes les précautions prise, notre préparation est correste. Les résultats qui vont suivre permettent de lui accorder un grand crédit.

2. *Substitution des ions bivalents* [11]. — Cette grande stabilité dans l'arrangement des ions Mn^{++}, Co^{++}, Ni^{++} nous a conduit à étudier les systèmes mixtes (Fe_2O_3, NiO, MnO), (Fe_2O_3, CoO, NiO), (Fe_2O_3, MnO, CoO, NiO).

Cette étude est particulièrement importante. En effet, si le schéma théorique de Néel est correct, le moment des ions Fe^{+++} n'intervenant pas, nous devons trouver un moment qui ne dépend que des ions Nn^{++}, Co^{++}, Ni^{++}. En faisant varier les proportions respectives de ces ions, nous disposerons ainsi d'autant de possibilités de recoupements que nous désirerons.

Les substitutions entre les ions Mn^{++}, Co^{++}, Ni^{++} se font en toutes proportions (entre les ferrites simples nous n'avons observé que des phases uniques).

Les résultats relatifs au système (Fe_2O_3, NiO, MnO) sont reproduits dans le Tableau V.

Les moments calculés ont été obtenus à partir des valeurs expérimentales des ferrites simples, c'est ainsi que, par exemple : $3,50\ \mu_B = \frac{2,40 + 4,60}{2}$.

TABLEAU V.

n (en μ_B).	Fe_2O_3, $\frac{3}{4}$ NiO, $\frac{1}{4}$ MnO.	Fe_2O_3, $\frac{1}{2}$ NiO, $\frac{1}{2}$ MnO.	Fe_2O_3, $\frac{1}{4}$ NiO, $\frac{3}{4}$ MnO.
Calculé	2,95	3,50	4,05
Mesuré.............	2,93	3,52	4,10
Point de Curie (°C)...	533	454	390

Le Tableau V et la figure 7 permettent de tirer immédiatement la conclusion suivante : *seuls interviennent les ions* Ni^{++} et Mn^{++} *avec leur moment propre*, de plus, ces mesures confirment les moments des ferrites simples de Ni et de Mn.

La figure 8 montre que les points de Curie varient linéairement depuis (Fe_2O_3, NiO) jusqu'à (Fe_2O_3, MnO).

A ces résultats, nous ajouterons ceux obtenus sur le ferrite mixte (Fe_2O_3, $\frac{1}{2}$ NiO, $\frac{1}{2}$ CoO). Le moment expérimental est de 3,04 μ_B ($\sigma_{\infty,0=72,5}$) et le moment calculé $\frac{3,70 + 2,40}{2} = 3,05\ \mu_B$.

Ce résultat confirme la conclusion précédente et le moment 3,70 μ_B du ferrite de cobalt.

Le point de Curie de ce ferrite mixte étant à 550°C se place sur la droite joignant les points de Curie des deux ferrites simples.

Enfin, nous avons étudié le ferrite triple (Fe_2O_3, $\frac{1}{3}$ MnO, $\frac{1}{3}$ CoO, $\frac{1}{3}$ NiO). Les résultats sont les suivants : moment calculé : $\frac{4,60 + 3,70 + 2,40}{3} = 3,57\ \mu_B$ moment expérimental : 3,56 μ_B ($\sigma_{\infty,0} = 85,4$).

Donc, même dans le cas d'un ferrite triplement substitué, nous aboutissons encore à la même conclusion et nous confirmons une nouvelle fois la valeur des moments des ions Mn^{++}, Co^{++}, Ni^{++}.

Fig. 9.

3. *Substitution des ions trivalents* [12]. — Ces résultats étant acquis, il était intéressant pour la connaissance du mécanisme de substituer, non plus des ions M^{++}, mais des ions trivalents Fe^{+++} par d'autres ions trivalents, Al^{+++} par exemple.

C'est ainsi que nous avons étudié les propriétés magnétiques des ferrites substitués



$$(Fe_x^{+++}, Al_y^{+++}, Fe^{++})O_4^{--}, \quad \text{avec} \quad x + y = 2.$$

Nous avons constaté une variation linéaire et négative du moment.

Le résultat important à retenir est que la substi-

tution d'un ion Fe^{+++} par un ion Al^{+++} provoque une baisse de moment de l'ordre de 3 μ_B.

Nous formulerons l'hypothèse suivante pour le justifier. L'ion Al^{+++} se place dans une cavité octaédrique (site B), il prend ainsi la place d'un ion Fe^{+++}. Les ions Fe^{+++} et Fe^{++} étant alors disposés antiparallèlement donnent un moment résultant de $5 - 4 = 1$ μ_B, d'où une diminution de moment de 3 μ_B.

On aboutirait d'ailleurs au même résultat si l'ion Al^{+++} prenait la place d'un ion Fe^{++} car alors l'ion Fe^{++} se placerait sur un site A et antiparallèlement avec un ion Fe^{+++}.

La substitution d'un ion Cr^{+++} à un ion Fe^{+++} conduit aussi à une baisse de moment, ces travaux sont en cours.

L'étude sur la substitution des ions trivalents aboutit donc à des résultats qui s'interprètent aussi dans le cadre du schéma envisagé.

4. *Substitution des ions bivalents* Mn^{++}, Co^{++}, Ni^{++} *par le Zinc* [1, 2, 3]. — Nous utiliserons les résultats des Tableaux I, II, III.

La figure 9 reproduit les variations de n en fonction des titres moléculaires en MnO, CoO, NiO [2].

Nous constatons que les droites passant par les premiers points figuratifs des moments, s'extrapolent très exactement à 10 μ_B pour les ferrites mixtes de manganèse et de cobalt.

Les points expérimentaux se placent sur cette droite jusqu'à des titres moléculaires de 65 pour 100 environ en MnO et CoO.

En ce qui concerne le système (Fe_2O_3, NiO, ZnO), la droite est moins bien définie, mais elle n'infirme pas la valeur de 10 μ_B.

Ces propriétés, jusqu'au titre de 65 pour 100 moléculaire environ, trouvent encore leur explication dans le schéma envisagé. En effet, les ions Zn^{++}, qui ont tendance à former des ferrites normaux, se placent sur les sites tétraédriques A et les ions Fe^{+++} prennent la place des ions Ni^{++} sur les sites octaédriques B. Le bilan, du point de vue moment, est alors le suivant : pour un ion Ni^{++} substitué, on perd 3,40 μ_B puisque l'ion Zn^{++} n'a pas de moment; mais les deux ions Fe^{+++} ont alors leur moment parallèle, d'où extrapolation à $(5 + 5) = 10$ μ_B.

Nos résultats confirment donc cette hypothèse et, de plus, permettent d'attribuer à l'ion Fe^{+++} un moment de 5 μ_B, ce qui est aussi conforme à la valeur de g mesurée sur le ferrite (Fe_2O_3, MnO).

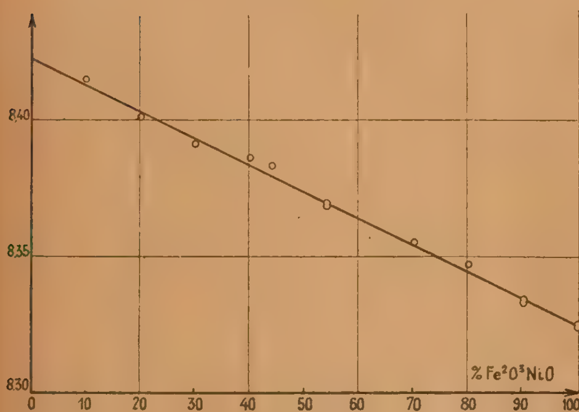


Fig. 10.

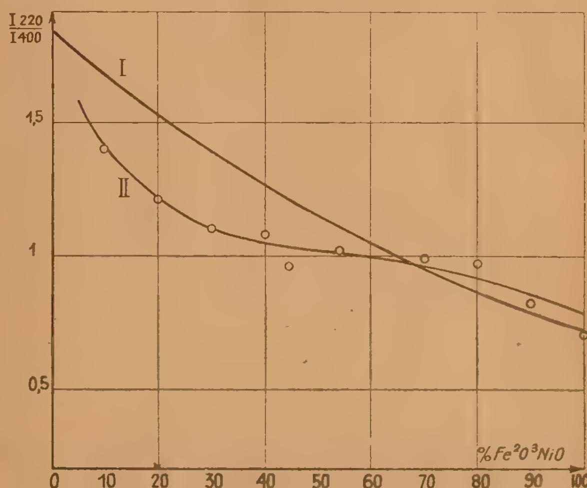


Fig. 11.

5. *Étude aux rayons X des ferrites mixtes de nickel et de zinc* [13]. — Nous avons entrepris cette étude afin de préciser si possible par des mesures directes, la distribution des ions Ni^{++} et Zn^{++} sur les différents sites.

La figure 10 représente la valeur de l'arête du cube élémentaire en fonction de la composition moléculaire. On peut constater qu'elle varie linéairement [13 *bis*] et conclure à un passage progressif du ferrite inverse au ferrite normal.

La figure 11 représente le rapport des intensités des raies (220) à (400). Soit p le titre moléculaire en nickel, x_1 la proportion des ions Ni^{++} dans les cavités octaédriques (sites B) et x_2 la proportion des ions Zn^{++} dans ces mêmes cavités.

La courbe I, obtenue par le calcul, correspond au cas $x_1 = 1$, $x_2 = 0$. La courbe II représente les résultats expérimentaux.

Les mesures des intensités des raies d'un seul diagramme ne permettent pas de préciser complè-

tement la structure d'un ferrite mixte et de calculer x_1 et x_2. Cependant, on peut tirer de ces résultats les conclusions suivantes :

Lorsque p varie de 100 à environ 65 pour 100, les points expérimentaux se trouvent au-dessus de la courbe I, ou à la limite, compte tenu de toutes les causes d'erreur, se placent sur elle. On peut montrer que, dans ce cas, on a nécessairement $x \leq 1$, c'est-à-dire qu'une certaine proportion des ions Ni^{++} pourrait occuper les sites A.

Nous choisirons $x_1 = 1$, car la valeur de g permet d'interpréter le moment du ferrite de nickel sans l'hypothèse supplémentaire d'ions Ni^{++} sur les sites A.

Lorsque p varie de 0 à 65 pour 100, les points expérimentaux sont nettement au-dessous de la courbe I. On peut montrer que l'on a dans ce cas $x_2 > 0$, c'est-à-dire qu'une certaine proportion d'ions Zn^{++} occupe les sites B.

Indépendamment de toutes autres hypothèses, le fait que des ions Zn^{++} occupent des sites B permet d'expliquer qualitativement la dimunition du moment magnétique que nous observons sur la figure 9 par rapport à la droite extrapolée. L'ion Zn^{++} prend en effet la place, soit d'un ion Ni^{++}, soit d'un ion Fe^{+++}, ce qui se traduit par une variation de — 2 μ_B ou de — 5 μ_B.

Mais nos études en cours sur ce sujet apporteront nous l'espérons, plus de précision dans ce mécanisme de substitution.

6. *Ferrites simples et mixtes de magnésium et de zinc* [14]. — Les ferrites de magnésium revêtent un intérêt particulier car l'ion Mg^{++} n'est pas magnétique et le ferrite est ferromagnétique.

Si l'on admet pour ces matériaux la structure à 100 pour 100 inverse qui a été publiée [15], le schéma ionique confirmé jusqu'ici par tous nos résultats serait en défaut. En effet, l'ion Mg^{++} occuperait un site B et nous avons montré expérimentalement que seuls les ions M^{++} distribués sur les sites B, contribuaient au ferromagnétisme.

D'autre part, nous avons constaté que le moment de ce ferrite dépendait de la température de préparation; le moment est d'autant plus grand que la température de préparation est plus élevée (les conditions de bonne définition étant bien entendu remplies).

Nos résultats sont traduits (*fig.* 12). Les traits verticaux précisent, pour chaque pourcentage, les limites de variations des moments. C'est ainsi que, pour le ferrite simple, ces limites sont 1,0 et 2,4 μ_B. Nous n'avons pu obtenir un ferrite possédant un moment inférieur à 1,0 μ_B.

En ce qui concerne les points de Curie de ce même ferrite, ils s'échelonnent entre 350° C et 450° C (on ne peut donc parler d'un point de Curie d'un ferrite de magnésium sans définir le pourcentage de ferrite inverse qu'il renferme).

Enfin il semble que l'on obtienne une extrapolation à 10 μ_B, en réunissant les points représentant les moments minima de chaque pourcentage du début de la courbe (*voir* figure).

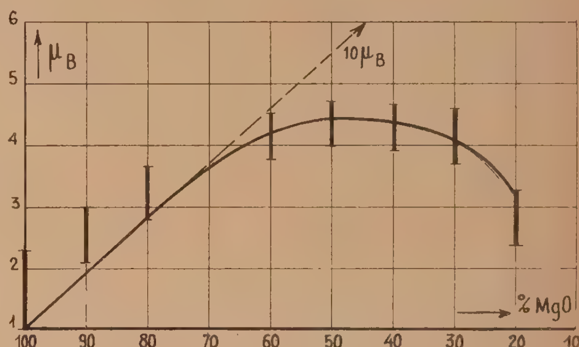


Fig. 12.

Des mesures d'intensité de raies ont été entreprises afin d'établir les relations entre la constitution du ferrite et le moment. Les résultats sont donnés par le Tableau VI; ils se rapportent au ferrite simple (Fe_2O_3, MgO).

Chacun des numéros correspond à un échantillon différent.

TABLEAU VI.

Nos.	$n(\mu_B)$ (pour 100).	Ferrite inverse (pour 100).
1	1,05	100
2	1,07	100
3	1,06	97
4	1,10	93
5	1,47	57
6	1,05	100
7	1,20	99

Quelles conclusions peut-on en tirer ?

1° Qualitativement, le moment est d'autant plus élevé que le ferrite contient moins de ferrite inverse (c'est-à-dire qu'il y a moins d'ions Mg^{++} sur les sites B).

Ceci est d'accord avec le schéma ionique. En effet un ion Mg^{++} occupant un site A en structure normale, entraîne le passage d'un ion Fe^{++} d'un site A sur un site B; il en résulte une augmentation de $5 + 5 = 10$ μ_B par suite du parallélisme des deux ions Fe^{+++}.

2° Nous ne pouvons affirmer, pour le moment, que le ferrite donnant le minimum de moment 1,0 μ_B soit totalement inverse, car il y a des points aberrants.

D'autre part nous avons provisoirement laissé de

côté une cause d'erreurs systématiques, à savoir le facteur de correction dû à l'absorption dans l'échantillon; nous pensons pouvoir le rendre négligeable, en améliorant la préparation de ceux-ci. A titre d'indication nous estimons que dans le cas le plus défavorable cette correction peut atteindre 10 % sur la teneur en ferrite inverse.

Nos résultats n'infirment donc pas la présence de 10 % de ferrite inverse qui justifierait le moment de 1,0 μ_B. Nous ne tirerons des conclusions définitives qu'après l'étude actuellement en cours sur l'influence du facteur d'absorption.

Enfin, on peut interpréter l'extrapolation à 10 μ_B en admettant que, pour les valeurs limites inférieures des moments, les pourcentages en ferrite inverse sont identiques (dans l'hypothèse, non encore certaine, d'une fraction de ferrite inverse).

7. *Ferrite de zinc.* — Le ferrite de zinc était donné comme ferrite normal et paramagnétique.

Nous avons constaté que ce ferrite, suivant les conditions de préparation, pouvait être ferromagnétique, avec un moment atteignant 0,9 μ_B.

Nous étudions la distribution ionique en fonction du moment. Cette étude est en cours.

Annexe I. — Nous rappellerons que nous avons proposé en 1943, pour expliquer le moment à saturation du composé défini Mn_2Sb, un mécanisme d'antiferromagnétisme analogue à celui donné par Néel pour les ferrites [16]. Cette étude étant peu connue parce que non imprimée dans un périodique scientifique, nous en reproduisons ici les grandes lignes.

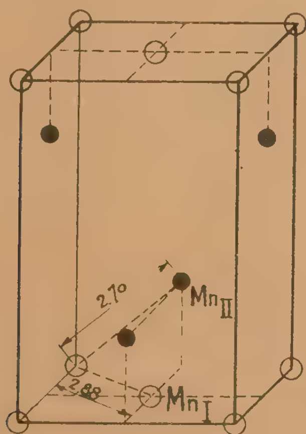


Fig. 13.

La figure 13 précise la disposition des ions manganèse. Nous avons désigné par Mn_I les ions disposés dans le plan (001) pour les distinguer des Mn_{II} non situés dans les plans de base. Chaque ion Nn_I possède quatre voisins Mn_I à une distance de $d_1 = 2,88$ Å et quatre autres voisins Mn_{II}, situés à une distance de $d_2 = 2,70$ Å.

Les Mn_{II} qui sont disposés dans deux plans équidistants du plan de base ne possèdent que quatre proches « voisins », les Mn_I, situés à $d_2 = 2,70$ Å

La distance 2,70 Å, d'après nos résultats sur les alliages de manganèse, conduisait à des interactions négatives. Nous avions donc émis l'hypothèse que les Mn_I et les Mn_{II} étaient disposés antiparallèlement et se trouvaient dans les états respectifs : $3d^7$ et $3d^5$, ce qui donnait un moment résultant de 1 μ_B par atome de manganèse de la molécule, le moment expérimental étant de 0,94 μB.

Cette hypothèse était étayée par la loi de variations de l'aimantation spontanée $\frac{\sigma_s}{\sigma_0} = f\left(\frac{T}{0}\right)$ et par la courbure du graphique $\left(\frac{1}{\chi}, T\right)$.

Nous avions également envisagé de l'antiferromagnétisme dans les solutions solides de Mn dans les composés définis MnSb et MnAs en particulier pour expliquer la baisse de moment [17]. Nous avions supposé que les moments des ions entrant en solution, se disposaient antiparallèlement par rapport à ceux des composés définis MnSb et MnAs et possédaient un moment également différent.

Nous pourrions citer d'autres exemples, mais nous réserverons une étude spéciale, basée sur nos recherches, à cet antiferromagnétisme très fréquent.

Remarque de M. Foëx. — Au point de vue paramagnétique, le ferrite de magnésium se comporte comme un ferrite totalement inversé. Il paraît difficile d'attribuer le moment ferromagnétique de un magnéton de Bohr à un défaut d'inversion.

Réponse de M. Guillaud. — Avec un défaut d'inversion de 10 % le moment doit être de un magnéton de Bohr. L'étude aux rayons X montre qu'il peut en être ainsi.

Remarque de M. Néel. — Les expériences de Pauthenet montrent que l'aimantation à saturation des ferrites de magnésium trempés dépend de la température de trempe selon la loi thermodynamique qui régit l'équilibre des ions Mg^{++} sur les deux catégories de sites mises à leur disposition. Ces expériences prouvent qu'il y a toujours défaut d'inversion dans ce ferrite.

Réponse de M. Guillaud. — Les résultats que nous avons publiés ci-dessus sur les ferrites de magnésium donnent pour les différents pourcentages en MgO, les limites de variation des moments. Le moment dépend de la température de préparation du ferrite.

Remarque de M. E. W. Gorter. — Il faut se méfier dans l'interprétation des mesures paramagnétiques,

sur le ferrite de magnésium et le ferrite de cuivre. Aux températures élevées où sont faites les mesures les ions Mg ou Cu sont susceptibles de migrer des sites tétraédriques aux sites octaédriques ou vice-versa. Pouvez-vous d'autre part expliquer les désaccords entre les figures 10 et 11 ? Des travaux de Verwey et autres, on s'attend à ce que la migration d'un ion Me^{++} du site B au site A soit accompagnée d'un changement d'arête du cube élémentaire de l'ordre de 0,06 Å. On s'attendrait alors à trouver le même comportement dans la figure 10 et la figure 11.

Réponse de M. Guillaud. — Nous pensons que ces deux figures ne sont pas contradictoires. Nous estimons que la précision avec laquelle nous avons déterminé la valeur de l'arrête laisse subsistée des erreurs expérimentales plus grandes que celles que l'on pourrait attendre d'une interversion des ions Zn^{++} et Fe^{+++}, hypothèse que la considération des intensités de raies permet d'envisager.

Remarque de M. Weil. — Nous avons réussi par une trempe énergique à faire passer la magnétostriction longitudinale du ferrite de cobalt qui est habiuellement de -160.10^{-6} à la valeur $+100.10^{-6}$. C'est le premier ferrite pour lequel on signale une magnétostriction positive, en dehors de la magnétite.

Réponse de M. Guillaud. — M. Vautier a également mis en évidence des magnostructures positives de cet ordre de grandeur pour les ferrites de Cobalt et tout particulièrement suivant l'axe privilégié dans le cas d'un ferrite orienté.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] GUILLAUD Ch. et CREVEAUX H. — *C. R. Acad. Sc.* 1950, **230**, 1459.
[2] Voir également pour cette étude particulière GORTER E. W. — *C. R. Acad. Sc.*, 1950, **230**, 188.
[3] GUILLAUD Ch. et ROUX Mme. — *C. R. Acad. Sc.*, 1949, **229**, 1133.
[4] NÉEL L. — *Ann. Physique*, 1948, **1**, 138.
[5] NÉEL L. — *C. R. Acad. Sc.*, 1950, **230**, 190.
[6] NÉEL L. — *C. R. Acad. Sc.*, 1950, **230**, 375.
[7] NÉEL L. — *Ann. Inst. Fourier*, 1949, **1**.
[8] GUILLAUD Ch. — Résultats non encore publiés.
[8'] GUILLAUD Ch. et CREVEAUX H. — *C. R. Acad. Sc.*, 1950, **230**, 1256.
[9] YAGER, KITTEL, MERRIT et GUILLAUD. Résultats non encore publiés.
[10] YAGER, KITTEL, MERRIT et GUILLAUD. — *Phys. Rev.*, 1950, **79**, n° 1, 181.
[11] GUILLAUD Ch. — Résultats non encore publiés.
[12] GUILLAUD Ch. et MICHEL. — *J. de Physique*, 1951, **12**, n° 1, 65.
[13] SAGE M. et GUILLAUD Ch. — *C. R. Acad. Sc.*, 1950, **230**, 1751.
[13 *bis*] Variation trouvée également par Forestier et Bénard.
[14] GUILLAUD Ch. et SAGE M. — Résultats non encore publiés.
[15] VERWEY E. J. W. and HEILMANN E. L. — *J. Chem. Phys.*, 1947, **15**, **4**, 174-180.
[16] GUILLAUD Ch. — *Thèse*, Strasbourg, 1943, p. 115.
[17] GUILLAUD Ch. — *Thèse*, Strasbourg, 1943, p. 113.

AIMANTATION SPONTANÉE DES FERRITES

Par René PAUTHENET et L. BOCHIROL.

Sommaire. — Les auteurs ont étudié les variations de l'aimantation à saturation des ferrites de magnésium et de cuivre en fonction de la température de trempe et montré que leurs résultats pouvaient s'interpréter par une théorie de L. Néel relative à l'équilibre des ions bivalents entre les sites A et les sites B.

Ils ont également étudié la variation thermique de l'aimantation spontanée des ferrites de nickel, de cobalt et de fer. Les résultats s'accordent avec la théorie de L. Néel, en utilisant les constantes de champ moléculaire déduites des expériences de Fallot et Maroni, relatives à la région paramagnétique.

Depuis quelques années, l'étude de la variation thermique de l'aimantation spontanée des ferrites s'est beaucoup développée. Pour la variation complète, on ne possédait alors que d'anciennes mesures de P. Weiss sur la magnétite [1]. L'étude de ce ferrite a été reprise par P. Weiss et R. Forrer [2] aux basses températures jusqu'à la température ordinaire. Récemment Ch. Guillaud a étudié dans ce même domaine de température les ferrites de Mn et de Co [3], ainsi que les ferrites mixtes de Ni-*Zn*[4], de Co-Zn [5], de Mn-*Zn* [5], tandis que E. W. Gorter [6] a donné les valeurs de l'aimantation à saturation absolue de plusieurs séries de ferrites mixtes de *Zn* avec l'un des constituants suivants : Mn, Fe, Co, $Fe_{0.5}$-$Li_{0.5}$, Ni, Mg. Afin d'éprouver la validité de la théorie du ferrimagnétisme proposée récemment par L. Néel [7], nous avons fait cette étude pour un grand nombre de ferrites depuis la température de l'hydrogène liquide ou azote liquide bouillant sous la pression atmosphérique, jusqu'au point de Curie ferromagnétique du ferrite; ce rapport donne les résultats expérimentaux et leur interprétation théorique pour les ferrites de Mg, Cu, Ni, Co, préparés par MM. Weil, Bertaut et Bochirol, ainsi que pour la magnétite naturelle.

Les aimantations ont été mesurées par la méthode d'extraction axiale décrite par P. Weiss et R. Forrer [8], avec un champ maximum de 20000 Oe et une correction d'images magnétiques de 5,5 pour 100. L'aimantation spontanée σ_s à une température donnée a été obtenue en extrapolant vers l'abscisse nulle la courbe représentant l'aimantation spécifique σ en fonction de l'inverse $\frac{1}{H}$ du champ intérieur, et l'aimantation à saturation absolue en extrapolant jusqu'au zéro absolu la courbe de variation de l'aimantation spontanée en fonction de la température.

Aimantation à saturation absolue du ferrite de Cu et du ferrite de Mg. — L. Néel avait signalé [7] que le moment à saturation d'un ferrite de cuivre trempé était supérieur à celui d'un ferrite recuit. L'expérience a montré qu'il en est de même pour le ferrite de magnésium et que la valeur du moment dépend de la température depuis laquelle le ferrite a été trempé.

Dans cet ordre d'idées, nous avons déterminé la grandeur de la saturation absolue d'une série d'échantillons de ferrite de cuivre et de ferrite de magnésium systématiquement trempés à l'eau à la température ordinaire depuis des températures comprises entre 200 et 1 200° C.

Nous donnons ci-dessous la valeur du moment moléculaire à saturation exprimé en magnétons de Bohr ($1\ \mu_b = 5585$) en fonction de la température de trempe.

Fe_2O_3CuO.

T°K de trempe.	$\mu_{b_{eff}}$	T°K de trempe.	$\mu_{b_{eff}}$
1273..........	2,56	873..........	2,14
1173..........	2,47	773..........	1,95
1073..........	2,34	593..........	1,66
973..........	2,19		

Fe_2O_3MgO.

T°K de trempe.	$\mu_{b_{eff}}$	T°K de trempe.	$\mu_{b_{eff}}$
1473..........	2,15	873..........	1,56
1253..........	1,98	798..........	1,21
1133..........	1,93	723..........	0,94
1073..........	1,86	688..........	0,95
913..........	1,60	473..........	0,86

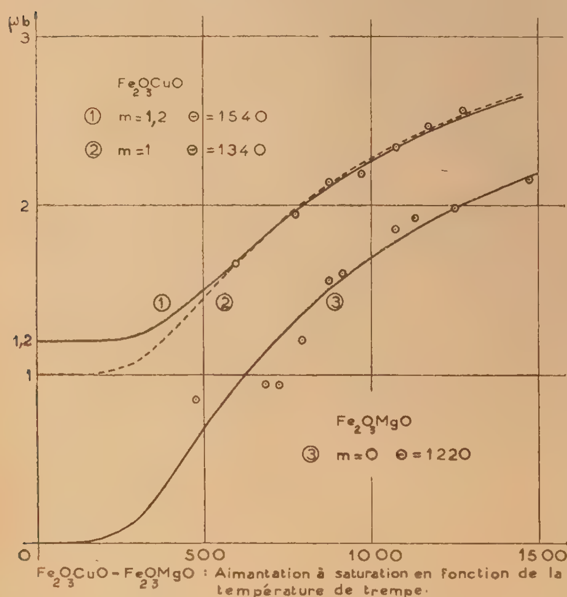
Qualitativement L. Néel [7], [9] explique cette variation du moment en supposant que dans ce

ferrite à structure mixte la proportion x d'ions Cu sur les sites A est une fonction de la température T à laquelle est porté ce ferrite et qu'en outre, une trempe brutale depuis la température T maintient en faux équilibre à des températures inférieures la répartition des ions à la température T. Récemment [9], [10], le même auteur a donné de ces propriétés une interprétation quantitative : les hypothèses de l'antiparallélisme des aimantations spontanées et de la répartition statistique des ions en fonction de la température sur chaque sous-réseau permettent d'exprimer les relations suivantes entre le moment à saturation μ_b de la molécule Fe_2O_3MO (M = Cu, Mg) et la température de trempe T.

$$\mu_b = m + 2x(5 - m)$$

$$\frac{x(1+x)}{(1-x)^2} = e^{-\frac{\theta}{T}},$$

dans lesquelles m est le moment effectif de l'ion bivalent M, exprimé en magnétons de Bohr, θ une constante caractéristique de l'ion bivalent, proportionnelle à l'énergie nécessaire pour faire passer un ion M d'un site B sur un site A.



Fe₂O₃CuO - Fe₂O₃MgO : Aimantation à saturation en fonction de la température de trempe.

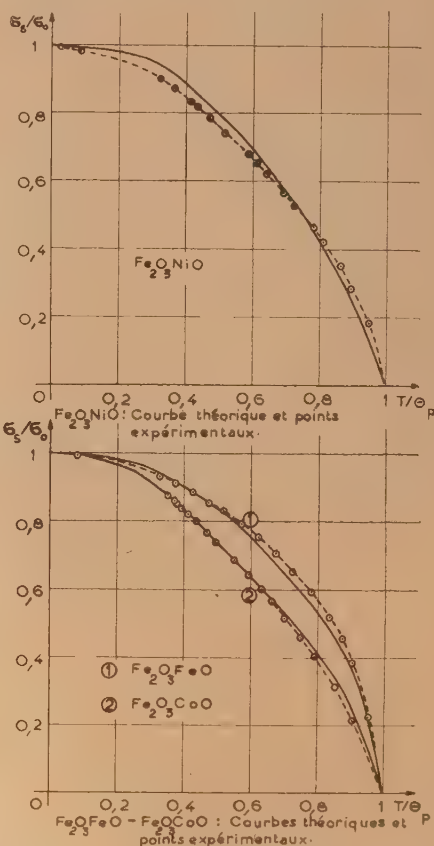
Fig. 1.

Sur le graphique 1, nous avons représenté nos points expérimentaux ainsi que les courbes théoriques μ_b (T° K) relatives pour

Fe_2O_3CuO à	$m = 1,2$	$\theta = 1540$,	(1)
	$m = 1$	$\theta = 1340$,	(2)
Fe_2O_3MgO à	$m = 0$	$\theta = 1220$.	(3)

Nos résultats expérimentaux justifient la validité des deux hypothèses précitées; toutefois, d'une part les erreurs d'expériences, portant principalement sur la valeur de la température de trempe, ne permettent pas de déterminer la part du moment orbital dans le moment total de l'ion Cu, d'autre part le passage des ions d'une place à l'autre semble s'arrêter pour Fe_2O_3MgO au-dessous d'une température de 750° K.

Variation thermique de l'aimantation spontanée des ferrites de Ni, Co, Fe. **Interprétation théorique.** — L. Néel [7] a montré antérieurement comment calculer l'aimantation spontanée d'un ferrite en fonction de la température connaissant les coefficients de champ moléculaire n, α et β.



Fe₂O₃NiO : Courbe théorique et points expérimentaux.

Fe₂O₃FeO - Fe₂O₃CoO : Courbes théoriques et points expérimentaux.

Fig. 2 et 3.

Récemment [10], afin de tenir compte de la variation thermique des coefficients de champ moléculaire, le même auteur a repris cette théorie en posant $n = n_0(1 + \gamma T)$, α et β étant constants, γ étant une constante qui dépend de la dilatation. Pour

l'interprétation théorique de nos résulstats nous avons transposé cette nouvelle donnée dans la théorie antérieure.

Les coefficients n, α, β, γ et le point de Curie paramagnétique θ_p ont été déduits des mesures paramagnétiques de P. Maroni [11] sur ces ferrites.

Nos résultats expérimentaux ont fait l'objet d'une précédente publication [12]. Nous reproduisons ci-dessous le moment moléculaire à saturation exprimé en magnétons de Bohr, le point de Curie paramagnétique déduit des mesures et celui calculé théoriquement.

	μ_B.	θ_p °K expér.	θ_p °K calculé.
Fe_2O_3NiO........	2,22	896	893
Fe_2O_3CoO........	3,94	812	811
Fe_2O_3FeO........	4,08	869	865

Sur les graphiques 2 et 3, la courbe expérimentale est représentée en trait interrompu, la courbe théorique en trait plein, les deux courbes sont rapportées au point de Curie paramagnétique calculé. Le graphique 2 est relatif au ferrite de nickel, le graphique 3 au ferrite de cobalt et à la magnétite.

Nous remarquons que l'interprétation proposée rend compte de façon satisfaisante de nos résultats expérimentaux.

Remarque de M. Casimir. — La courbe représentant la saturation en fonction de la température ne devient-elle pas horizontale vers le zéro absolu? Il me semble, sans en être absolument sûr, que le théorème de Nernst exige une tangente horizontale à 0° K ?

Réponse de M. Néel. — Du point de vue expérimental, on observe souvent pour les ferrites une décroissance linéaire de l'aimantation à saturation depuis la température de l'air liquide jusqu'à la température ordinaire. L'infléchissement de la courbe pour donner, conformément à la théorie, une tangente horizontale au zéro absolu doit se produire à température plus basse.

Remarque de M. Guillaud. — L'adoption d'une loi linéaire pour calculer l'aimantation à saturation par extrapolation au zéro absolu ne conduit d'ailleurs qu'à une erreur très faible dans le cas où la tangente à la courbe deviendrait horizontale au zéro absolu.

Remarque de M. C. J. Gorter. — Cette question n'a qu'un intérêt très secondaire pour ceux qui s'intéressent à la valeur de la saturation au zéro absolu, mais c'est une question de principe de savoir si, et à quelle température, la mécanique quantique et la loi de Nernst interviennent pour assurer la condition $\frac{d\sigma}{dT} = 0$. Il n'est pas complètement évident que le désordre, et donc l'entropie, disparaisse au zéro absolu : il me semble probable que l'on aboutit à des phénomènes de relaxation qui empêchent l'établissement de l'équilibre thermodynamique aux températures les plus basses.

Remarque de M. Van Vleck. — It is very gratifying that the temperature dependence of the saturation below the Curie point can be caculated so well with the molecular field model. This is, of course, only an approximation to a rigorous treatment which is practically impossible to make and so it is very helpful to find that there is a simple model which is a good approximation.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] WEISS P. — *J. Phys. Rad.*, 1907, **6**, 661.
[2] WEISS P. et FORRER R. — *Ann. Physique*, 1929, **12**, 330.
[3] GUILLAUD Ch. et CRÉVEAUX H. — *C. R. Acad. Sc.*, 1950, **230**, 1256.
[4] GUILLAUD Ch. et ROUX M. — *C. R. Acad. Sc.*, 1949, **229**, 1133.
[5] GUILLAUD Ch. et CRÉVEAUX H. — *C. R. Acad. Sc.*, 1950, **230**, 1458.
[6] GORTER E. W. — *C. R. Acad. Sc.*, 1950, **230**, 192; *Nature*, 1950, vol. 165, 798.
[7] NÉEL L. — *Ann. Physique*, 1948, **3**, 137.
[8] WEISS P. et FORRER R. — *Ann. Physique*, 1926, **5**, 153.
[9] NÉEL L. — *Ann. Inst. Fourier*, 1949, **1**, 163.
[10] NÉEL L. — *C. R. Acad. Sc.*, 1950, **230**, 190.
[11] MARONI P., à paraître.
[12] PAUTHENET R. — *C. R. Acad. Sc.*, 1950, **230**, 1842.

SUR QUELQUES PROGRÈS RÉCENTS DANS LA CRISTALLOGRAPHIE DES SPINELLES, EN PARTICULIER DES FERRITES

Par E. F. BERTAUT,
Laboratoire d'Électrostatique et de Physique du Métal, Grenoble.

Sommaire. — L'auteur fait un exposé critique de la méthode qui permet de déterminer la répartition des ions métalliques des ferrites sur les sites A et B, au moyen des rayons X. Il expose les résultats de ses expériences, qui sont en accord avec les conclusions de l'étude magnétique. Notamment, en ce qui concerne le ferrite de cuivre et le ferrite de magnésium, il retrouve les déplacements des ions, prédits par L. Néel, en fonction de la température de trempe.

Introduction. — Depuis les travaux de Posnjak et Barth [1] et de Machatschki [2] on connaît deux types de spinelles, appelés les uns « normaux », les autres « inverses » (1). Les raisons de deux formes différentes de spinelles sont restées obscures. On a invoqué le principe de la meilleure saturation électrostatique locale pour expliquer l'existence de spinelles normaux tels que Al_2O_3, FeO dans lesquels les forces de liaison électrostatiques seraient prépondérantes. On a invoqué le principe de coordination qui s'appliquerait aux spinelles inverses où le caractère ionique des liaisons serait moins prononcé. Or, très probablement la nature « normale » du spinelle Fe_2O_3, ZnO n'est pas due à des forces électrostatiques particulièrement marquées, mais à la préférence de l'élément Zn pour des voisinages tétraédriques, préférence qui traduit le caractère homéopolaire de la liaison Zn-O (Dans ZnO, type Wurtzite, le voisinage est encore tétraédrique).

Tout ce que l'on sait peut se résumer en un certain nombre de règles *empiriques* que l'on doit pour la plupart à Snœk [3], et à Verwey et ses collaborateurs [4]. Ces règles, basées sur des propriétés cristallographiques, magnétiques et de conductibilité électrique permettent en général de prédire la nature d'un spinelle synthétique selon la préférence que manifestent les cations constituants pour un site tétraédrique A ou octaédrique B. Les preuves cristallographiques de la structure, obtenues par des mesures d'intensités de réflexion aux rayons X sont évidemment les plus satisfaisantes pour l'esprit, parce qu'elles n'ont besoin d'aucune hypothèse supplémentaire. Malheureusement, pour les spinelles les plus intéressants au point de vue pratique et théorique, c'est-à-dire les ferrites des métaux Mn, Fe, Co, Ni et Cu, la preuve de leur structure est difficile à apporter en raison des différences très faibles des pouvoirs diffusants (facteurs atomiques) de leurs cations. D'ailleurs, détail amusant, pour la même raison la structure du spinelle type Al_2O_3, MgO doit être considérée encore à l'heure actuelle comme inconnue.

(1) *Cf.* NÉEL L. et SNOEK J. L.

Verwey et ses collaborateurs [4] ont pu montrer par une étude qualitative des intensités que le ferrite de Zn est « normal » alors que celui de Cu est inverse comme celui de Mg. La nature inverse des ferrites de Fe, Co et Ni n'a pu être établie directement. L'argument cristallographique de Verwey opère par analogie.

Lorsque l'on passe d'un chromite au ferrite de l'élément bivalent Fe, Co, Ni, Mg, la maille croît de 0,05 Å alors que l'accroissement est de plus du double, de 0,12 Å dans le cas de Zn et Cd. Cela prouve d'après Verwey que l'ion Fe^{+++}, le plus petit, se loge de préférence dans les sites A, les moins spacieux tandis que la maille se dilaterait nécessairement lorsque les ions plus gros de Zn ou Cd viennent se loger en A. Cet argument n'est pas absolument probant. Les distances anions-cations d_A et d_B dépendent d'un paramètre u qui, voisin de $\frac{3}{8}$, fixe les positions des atomes d'oxygène dans la maille.

$$d_A = a\sqrt{3}\left(u - \frac{1}{4}\right);$$

$$d_B = a\left[\left(\frac{5}{8} - u\right)^2 + 2\left(u - \frac{3}{8}\right)^2\right]^{\frac{1}{2}}.$$

Un simple calcul montre que $d_A < d_B$ lorsque $u < \frac{31}{80}$, Mais les sites A cessent d'être les moins spacieux dès que $u > \frac{31}{80}$. Or la précision des mesures d'intensité n'a pas encore permis de fixer u avec certitude. C'est là une tâche qui attend le cristallographe.

Aperçu sur la méthode de mesure — Nous nous sommes proposé de montrer par la méthode directe des mesures d'intensité — et c'est la seule qui soit réellement concluante pour le cristallographe — qu'il est possible de distinguer non seulement des spinelles inverses et normaux, mais aussi

des états intermédiaires, même lorsque les pouvoirs diffusants des cations sont voisins. Cette dernière possibilité permet de vérifier directement la théorie du ferrimagnétisme de Néel [5] dans laquelle les variations de la saturation en fonction de la composition ou de la température dépendent principalement de la répartition des cations sur les sites A et B. Notons avec Verwey et Heilmann [4] les ferrites



$$\underbrace{(Fe_{2-2\lambda}M_{2\lambda})}_{B},\quad \underbrace{(M_{1-2\lambda}Fe_{2\lambda})}_{A}O_4.$$

Ici M^{++} est un ion bivalent, λ est la fraction d'ions Fe^{+++} sur les sites A. Les valeurs 0,0; 0,333 et 0,5 de λ correspondent respectivement aux spinelles normal, statistiquement désordonné et inverse.

La méthode habituelle consiste à comparer une raie dont l'intensité varie avec λ à une raie invariante. Malheureusement l'intensité en général faible ou moyenne des premières et très forte des dernières, interdit une comparaison photométrique rigoureuse. Notre méthode, exposée en plus de détail aux *Comptes rendus* [6] est basée sur la comparaison de raies d'intensité moyennes dont l'une augmente et l'autre diminue avec λ. De plus, on peut accroître la différence des pouvoirs diffusants en opérant avec une radiation, voisine de l'arête d'absorption de l'élément le moins diffisant, par exemple la radiation du cobalt dans le cas du ferrite de Cu. On augmente ainsi la sensibilité de la méthode. Dans le Tableau I figurent les rapports d'intensité des raies (400) et (422) auxquels on doit s'attendre suivant que le spinelle est normal, complètement désordonné ou inverse, et quelques valeurs expérimentales.

TABLEAU I.

Substance.	$\frac{I(400)}{I(422)}$ calculé pour $\lambda = 0,0$.	$\lambda = 0,333$.	$\lambda = 0,5$.	$\frac{I(400)}{I(422)}$ expérimental.	Radiation utilisée.
Fe_2O_3, FeO...	1,49	1,64	1,73	–	Cobalt
Fe_2O_3, CoO...	0,93	1,45	1,98	–	»
Fe_2O_3, NiO...	0,74	1,53	2,12	2,03	»
Fe_2O_3, CuO...	0,70	1,62	2,45	1,64 à 2,11	»
Fe_2O_3, ZnO...	0,59	1,58	2,59	0,57 0,68	»
Fe_2O_3, MgO...	6,96	1,81	0,95	1,05 1,45	Fer

Résultats expérimentaux. — Nous avons déterminé le paramètre λ dans les ferrites de *Zn*, Cu et Mg en fonction de la température de recuit d'échantillons trempés.

Fe_2O_3, ZnO : A l'intérieur de la précision expérimentale λ varie de zéro pour un ferrite de Zn, refroidi lentement, à 0,05 pour un ferrite, trempé de 1 000° C. Cette variation, bien que faible, montre que *Zn* peut migrer d'un site A à un site B.

Fe_2O_3, NiO : Quelle que soit la température (0 à 1200 ° C), λ reste toujours voisin de 0,50; cela prouve que l'énergie d'activation nécessaire pour faire passer un ion bivalent d'un site octaédrique B en un site tétraédrique A est très grande et positive pour Ni et grande et négative pour *Zn*, ce que Néel [5] avait déjà déduit de leurs propriétés magnétiques.

Fe_2O_3, CuO : Le fait remarquable que le ferrite de Cu devient quadratique à la température de 760° C [3], [7] indique clairement qu'une migration

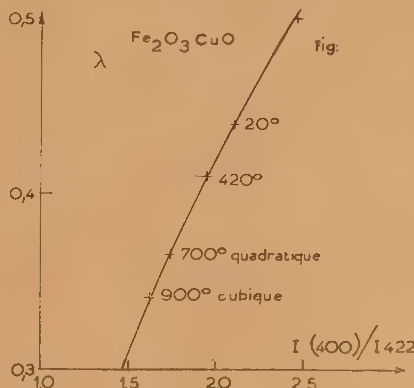


Fig. 1.

d'ions, un processus d'ordre a lieu. (Néel avait d'ailleurs prévu qu'une migration d'ions devrait pouvoir se mettre en évidence ici plus facilement qu'ailleurs, l'énergie d'activation de Cu étant probablement intermédiaire entre celle de Zn et Ni, donc faible en valeur absolue). Dans le graphique I

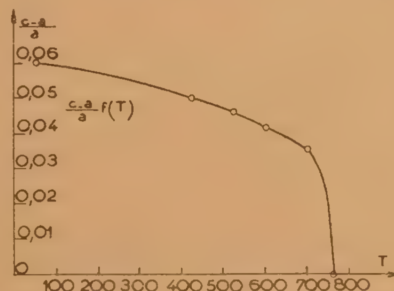


Fig. 2.

nous avons tracé λ en fonction du rapport d'intensités des raies (400) et (422) et nous avons porté les points expérimentaux et températures de trempe. On remarque que dans la transition cubique-quadratique, le ferrite de Cu évolue vers la structure de spinelle inverse sans cependant atteindre l'état

d'équilibre $\lambda = 0{,}5$. De même dans la variation du paramètre $\left(\frac{c}{a} - 1\right)$, représentée dans le graphique II qui ressemble aux courbes bien connues des transformations ordre-désordre, une valeur limite du paramètre $\frac{c}{a}$, rapport des axes, n'a pu être mise en évidence parce que l'énergie d'activation est encore trop grande pour que la réaction puisse évoluer vers les basses températures. Signalons que la variation $\Delta\lambda = 0{,}1$ cadre assez bien avec celle, trouvée magnétiquement par Pauthenet, mais que les valeurs absolues de λ trouvées aux rayons X, sont légèrement trop faibles.

Fe_2O_3, MgO : Dans l'étude du ferrite de Mg dont le caractère inverse était déjà connu depuis Posnjak et Barth [1] nous avons employé la radiation du fer. Le graphique III ressemble à celui qui correspond au ferrite de cuivre; le spinelle tend encore vers l'état de spinelle inverse aux basses températures à ceci près qu'il reste cubique. λ varie de 0,39 pour un échantillon trempé de 1200° C jusqu'à une valeur voisine de 0,5 dans un refroidissement lent. Ici les valeurs de λ sont supérieures à celles trouvées magnétiquement par Pauthenet.

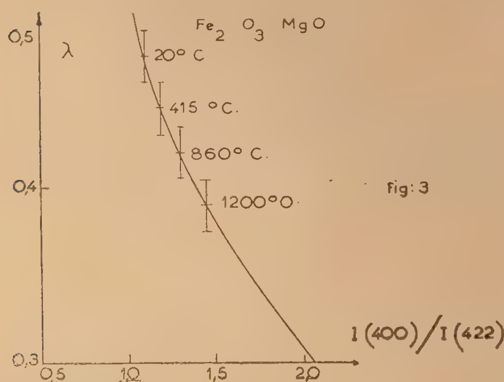


Fig. 3.

Une question digne d'intérêt est celle de savoir si lors de la migration d'ions Mg dans Fe_2O_3, MgO ou d'ions Cu dans Fe_2O_3, CuO vers les sites B il s'établit un ordre sur ces sites B. La transformation cubique-quadratique dans Fe_2O_3, CuO semble le suggérer, mais jusqu'ici nous n'avons trouvé de raies de surstructure ni dans Fe_2O_3, CuO, ni dans Fe_2O_3, MgO. La question reste donc ouverte.

Critique de la précision. — La précision à laquelle peuvent prétendre les mesures aux rayons X intéresse probablement le plus les spécialistes du magnétisme. Les erreurs sur λ peuvent se classer en deux catégories, les erreurs *pratiques* concernant la mesure de l'intensité et les erreurs *théoriques* concernant le calcul des pouvoirs diffusants des atomes. Nous discutons ici le cas de Fe_2O_3, MgO aux environs de $\lambda = 0{,}5$. On admet que dans la technique habituelle de photométrie, l'erreur sur l'intensité mesurée est de 3 à 5 pour 100. Il en résulte une erreur $\Delta\lambda < \pm 0{,}025$. L'intensité mesurée est corrigée d'abord d'une fonction d'angle, comprenant le facteur de Lorentz et de polarisation, fonction universelle, donc bien connue, et ensuite d'un « facteur d'absorption », qui est moins bien connu, car il dépend essentiellement de conditions géométriques telles que la forme de l'échantillon, la section du faisceau et la répartition d'intensité dans le faisceau. Si les conditions expérimentales ne sont pas parfaitement définies, l'erreur sur le rapport des intensités corrigées, due à une mauvaise estimation du facteur d'absorption peut dépasser 10 pour 100. L'erreur sur λ est alors de $\Delta\lambda_a \geq 0{,}025$. Nous pensons que dans une bonne technique expérimentale, l'erreur « pratique » totale peut être réduite à $\Delta\lambda = \pm 0{,}015$.

Les erreurs « théoriques » pourraient avoir pour cause l'incertitude sur la correction Δf à appliquer au pouvoir diffusant f d'un atome lorsque la radiation incidente K_α se trouve dans le domaine de la dispersion anomale. Mais la théorie quantique de Hœnl [8], d'ailleurs vérifiée par l'expérience [9], est suffisamment sûre pour qu'on lui accorde confiance. Il est donc fort probable qu'une grande part d'erreur vienne de notre ignorance des valeurs exactes des pouvoirs diffusants eux-mêmes. Ceux-ci sont reliés à la densité électronique par une formule du type

$$f = \int_0^\infty \rho(r) \frac{\sin Kr}{Kr} \, dr.$$

Pour les atomes et les ions légers ($Z < 20$) la densité électronique $\rho(r)$ est assez bien connue d'après la méthode de Hartree, pour les atomes lourds et neutres d'après celle de Thomas-Fermi. Quant aux atomes moyens tels que le fer et ses voisins ni l'une ni l'autre ne sont particulièrement favorables. La méthode de Thomas-Fermi qui conduit à des difficultés dans le cas des ions a été modifiée par Lentz [10] et Jensen [11] par une extension de la méthode variationnelle de Ritz. Leur méthode, surtout applicable aux ions ayant une configuration de gaz noble, a servi à Nagy [12] et Dascola [13] pour le calcul des facteurs atomiques du fer et de ses voisins. Ce sont leurs valeurs que nous avons utilisées. Signalons que les écarts entre les valeurs calculées par différents auteurs suivant des méthodes différentes sont de l'ordre de 0,2 à 0,7 électrons dans le groupe du fer.

Mais quelle que soit la méthode employée, un certain scepticisme est permis du fait que dans toutes les méthodes les atomes ou ions sont considérés comme *libres*. L'accroissement de l'énergie de

liaison et aussi de la densité électronique, dû aux phénomènes d'échange dans les structures à caractère homéopolaire et de polarisation dans celles à caractères ioniques laisse prévoir que les électrons extérieurs fournissent une contribution plus forte aux facteurs atomiques que dans l'approximation des atomes ou ions libres. En d'autres termes, aux petits angles le facteur atomique décroît moins vite dans l'atome lié que dans l'atome libre.

Le fait que nos valeurs de λ sont systématiquement inférieures aux valeurs résultant de mesures magnétiques dans Fe_2O_3, CuO et systématiquement supérieures dans Fe_2O_3, MgO peut avoir pour cause commune la sous-estimation du facteur atomique du fer. Au voisinage de $\lambda = 0,3$ on a sensiblement :

$$d\lambda \left[\left(\frac{\Delta}{F}\right)_{400} + \left(\frac{\Delta}{F}\right)_{422} \right] = -0,5 \left(\frac{y}{F}\right)_{422},$$

où Δ est la différence des facteurs atomiques de Fe^{+++} et de l'élément bivalent, F est le facteur de structure et y est l'incertitude sur le facteur atomique de Fe^{+++} dans la réflexion (422). Le facteur qui accompagne $d\lambda$ est négatif dans le cas de Fe_2O_3, CuO et positif dans celui de Fe_2O_3, MgO. Pour une incertitude de $y = 0,5$ on a environ $d\lambda = -0,04$ dans Fe_2O_3, MgO. Cette erreur est non négligeable.

Conclusion. — En résumé, la précision qu'il est permis d'espérer de mesures de rayons X est bien inférieure à celle résultant de mesures magnétiques. La situation est donc telle que, une fois acquise la vérification qualitative et directe aux rayons X de la théorie du ferrimagnétisme de Néel, on doit accorder aux mesures magnétiques une signification quantitative.

Remarque de M. Casimir. — Si mes souvenirs sont exacts, il existe une difficulté fondamentale dans la méthode de Lentz et Jensen : l'équation de Fermi ne possède pas de solution pour les ions négatifs. Cependant, en appliquant la méthode de Ritz, on trouve des résultats : le nombre des constantes étant fini, et même très petit, il est évident qu'on peut les faire varier de façon à obtenir un minimum de l'énergie. Il me semble très douteux qu'un tel résultat ait une signification physique.

Réponse de M. Bertaut. — Lentz et Jensen, au lieu de rechercher la solution rigoureuse et divergente qui n'a pas de sens physique, la remplacent par une solution approchée et convergente qui *peut* avoir un sens physique. Leur procédé ressemble à celui des « coupures » des théories quantiques actuelles ou encore à celui des méthodes de perturbation dans lesquelles la première approximation est utilisable et les suivantes divergentes. Comme M. Casimir, je pense que ce n'est pas très satisfaisant du point de vue théorique. Cependant cette difficulté n'existe que pour les anions.

Remarque de M. Van Santen. — Dans le calcul de la contribution électrostatique à l'énergie réticulaire d'un spinelle inverse, on avait supposé d'abord que les ions sur les places octaédriques étaient complètement désordonnés, leur valence moyenne étant de 2,5 dans $Fe^{+++}(Fe^{+++}Me^{++})O_4^{--}$ [14], [15] par exemple. Récemment, nous avons montré qu'il faut s'attendre à un ordre à petite distance dans les spinelles inverses [16], [17]. En tenant compte de cet effet on trouve que, pour les valeurs du paramètre u expérimentalement connues, les énergies des deux types de ferrites sont à peu près égales, de sorte que les effets secondaires peuvent jouer un rôle décisif.

Réponse de M. Bertaut. — L'absence de raies de surstructure signifie ou bien qu'il n'y a pas d'ordre, ou bien que l'ordre est à très petite distance : c'est ce que j'ai supposé pour le ferrite de cuivre (*cf.* réf. 7 du rapport). J'ajoute que, si l'ordre dans le ferrite de cuivre était à longue distance, on verrait non seulement des raies de sustructure, mais encore cette substance deviendrait orthorhombique (avec a très voisin de b).

BIBLIOGRAPHIE.

[1] Posnjak E. et Barth T. F. W. — *Z. Krist.*, 1932, **82**, 325.
[2] Machatschki, F. — *Ibid.*, 1932, **82**, 348.
[3] Snoek J. L. — *Rev. Techn. Philips*, 1946, **8**, 359.
[4] Verwey E. J. W., Haaymann P. W. et Heilmann E. L. — *Rev. Techn. Philips*, 1947, **9**, 186. — Verwey E. J. W., Haaymann P. W. et Romeyn F. C. — *Ibid.*, 1947, **9**, 239. — Verwey E. J. W. et Heilmann E. L. — *J. of Chem. Phys.*, 1947, **15**, 174-187.
[5] Néel L. — *Ann. Physique*, 1948, **3**, 137; *Ann. Inst. Fourier*, 1949, **1**, 163-183.
[6] Bertaut E. F. — *C. R. Acad. Sc.*, 1950, **230**, 213.
[7] Weil L., Bertaut E. F. et Bochirol L. — *J. Phys. Rad.*, 1950, **11**, 208.
[8] Hoenl H. — *Ann. Physik*, 1933, **18**, 625.
[9] Compton A. et Allison S. — *X-Rays*; Mac Millan, 1935, p. 301.
[10] Lentz W. — *Z. Physik*, 1932, **77**, 713.
[11] Jensen H. — *Ibid.*, 1932, **77**, 722.
[12] Nagy B. von. — *Ibid.*, 1934, **91**, 105; 1935, **94**, 229.
[13] Dascola G. — *Z. Krist.*, 1939, **100**, 538.
[14] Verwey E. J. W. et Heilmann E. L. — *J. Chem. Phys.*, 1947, **15**, 174.
[15] Verwey E. J. W., Boer F. de et Van Santen J. H. — *Ibid.*, 1948, **16**.
[16] Boer F. de, Van Santen J. H. et Verwey E. J. W. *Ibid.*, 1950, **18**.
[17] Van Santen J. H. — *Philips Research Rep.*, 1950, **5**.

PARAMAGNÉTISME DES FERRITES DE FER, DE COBALT, DE NICKEL

Par M. FALLOT et P. MARONI.

Sommaire. — Les auteurs étudient le paramagnétisme des ferrites de fer, cobalt, nickel, avec une précision accrue, et dans un intervalle compris entre le point de Curie et 1200° C. Les résultats expérimentaux sont représentés correctement par la loi hyperbolique de Néel. Les valeurs trouvées pour les constantes de Curie sont plus élevées que celles prévues par l'hypothèse de la constance des coefficients de champ moléculaire.

Les connaissances que l'on possède jusqu'à présent [1] sur les ferrites de fer et de nickel, ne permettent pas d'obtenir une loi précise de la variation thermique de leur susceptibilité magnétique : les repères de températures ne sont pas corrects dans les expériences les plus anciennes et d'une manière générale l'intervalle de température exploré est insuffisant; sur le ferrite de cobalt, on ne possède aucun résultat.

Nos expériences sur ces substances ont été faites dans le domaine de températures compris entre leurs points de Curie et 1200° C. La méthode employée, basée sur l'attraction dans un champ non uniforme, utilise une balance de translation de Foëx et Forrer [2], étalonnée par le pyrophosphate de manganèse et dont le four ainsi que le dispositif de mesure des températures ont été précédemment décrits [3].

Les substances étudiées ont été une magnétite naturelle et des ferrites de nickel ou de cobalt préparés au Laboratoire par réduction des oxalates ou des formiates. En ce qui concerne le premier de ces corps, on a pu constater qu'une oxydation, lente entre 900 et 1000°, rapide au-dessus de 1000°, est cause d'une incertitude sur les mesures effectuées dans l'air; au contraire, les courbes obtenues en opérant sur une magnétite scellée sous vide dans un tube de quartz sont parfaitement réversibles. Les ferrites de nickel et cobalt, après recuit à 1200°, sont très stables et peuvent être chauffés à l'air. Les mesures ont été reproductibles à 1/1000e près avec les échantillons utilisés (ferrites en poudre ou agglomérés).

Le graphique ci-contre donne en traits pleins les résultats expérimentaux et montre la variation thermique des susceptibilités, celles-ci étant rapportées aux molécules Fe_3O_4; Fe_2O_3CoO; Fe_2O_3NiO.

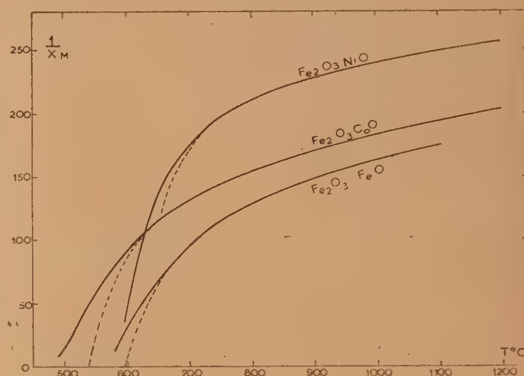


Fig. 1.

Nous avons essayé d'interpréter l'allure de ces courbes en leur assignant une loi hyperbolique ainsi que l'a proposé L. Néel [4].

$$\frac{1}{\chi_M} = \frac{T}{C} + \frac{1}{\chi_0} - \frac{\sigma}{T - \theta} \tag{1}$$

Les quatre constantes C, χ_0, σ, θ peuvent être déterminées à partir des données expérimentales par une méthode graphique d'approximations successives; ce traitement conduit aux résultats suivants :

Tableau.

	C'.	C.	$\frac{1}{\chi_0}$.	σ.	θ (°K).	θ_p (°K).	θ_f (°K).	$\theta_p - \theta_f$ (°).	Intervalle de validité (°C).
Magnétite Fe_2O_3, FeO........	11,9	14,2	103,2	15 100	777	869	847	+22	700-1 100
Ferrite Co..................	11,8	13,9	111,9	11 550	744	812	769	+43	700-1 200
Ferrite Ni..................	10,0	19,5	191,8	7 750	863	896	870	+26	800-1 200

On constate qu'aux températures assez élevées les valeurs indiquées pour les constantes permettent de calculer les susceptibilités à partir de la formule de Néel avec une exactitude de l'ordre de 1/2 000e, c'est-à-dire avec une approximation supérieure aux incertitudes expérimentales. Tandis que dans un intervalle de 150° environ au-dessus du point de Curie, par suite des fluctuations du champ moléculaire, la loi de Néel conduit aux courbes tracées en traits ponctués.

Les points de Curie paramagnétiques θ_p sont supérieurs de 20 à 40° aux points de Curie ferromagnétiques θ_f déterminés par R. Pauthenet [5], en accord avec les résultats antérieurs.

Malgré la précision des mesures, les constantes C de Curie-Néel, représentées par la pente de l'asymptote à l'hyperbole (1), ne peuvent être déterminées qu'à deux ou trois pour 100 près. Elles sont nettement supérieures aux constantes de Curie C' calculées à partir des moments, en tenant compte du moment orbital, et correspondant à tous les ions Fe, Co, Ni. Les écarts, tous dans le même sens, peuvent s'expliquer par la variation thermique des coefficients de champ moléculaire.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] Curie P. — *Ann. Chim. Phys.*, 1895, **5**, 289. — Kopp W. — *Thèse*, Zurich, 1919. — Serres A. — *Ann. Phys.*, 1932, **17**, 5.

[2] Foex G. et Forrer R. — *J. Phys. Rad.*, 1926, **7**, 180.

[3] Fallot M. — *J. Phys. Rad.*, 1944, **5**, 153.

[4] Néel L. — *Ann. Physique*, 1948, **3**, 137.

[5] Pauthenet R. — *C. R. Acad. Sci.*, 1950, **230**, 1842.

EFFET DE LA DILATATION THERMIQUE SUR LA VALEUR DE LA CONSTANTE DE CURIE DES FERRITES

Par Louis NÉEL.

Sommaire. — L'auteur montre que l'existence de fortes anomalies de dilatation dans les ferrites entraîne nécessairement une variation thermique importante des coefficients de champ moléculaire. Il en résulte que la constante de Curie asymptotique doit avoir une valeur plus grande que la valeur théorique classique. Pour la magnétite, l'augmentation observée est très voisine de la valeur calculée d'après les données dilatométriques.

Il ressort d'études récentes, dues à A Serres [1] et à P. Maroni [2], que l'inverse $\frac{1}{\chi_M}$ de la susceptibilité magnétique moléculaire des ferrites varie au-dessus de leur point de Curie, en fonction de la température absolue T, suivant la loi

$$\frac{1}{\chi_M} = \frac{T}{C} + \frac{1}{\chi_0} - \frac{\sigma}{T-\theta} \qquad (1)$$

qui résulte de la théorie du ferrimagnétisme [3], pourvu que T ne soit pas trop proche du point de Curie ferromagnétique. Le Tableau donne les valeurs correspondantes de C pour quelques ferrites ainsi que pour $Fe_2O_3\,\alpha$, substance antiferromagnétique.

TABLEAU.

Substance.	C.	C'.	$\frac{1}{\chi'_0}$.	$-\gamma.10^4$.	Auteur des mesures.
Fe_2O_3MgO...	14,0	8,8	153	2,76	[1]
Fe_2O_3NiO...	19,5	10,0	186	2,77	[2]
Fe_2O_3CoO...	13,9	11,8	109	1,17	[2]
Fe_2O_3FeO...	14,2	11,9	98	1,37	[2]
Fe_2O_3........	13,6	8,8	316	1,27	[4]

La théorie indique que C devrait être égal [3] [5] à la somme C', donnée dans le Tableau, des valeurs habituelles des constantes de Curie atomiques des ions correspondants dans les sels dont le point de Curie est voisin du zéro absolu. On s'aperçoit au contraire que C est notablement plus grand que C'.

Comme nous l'avons suggéré antérieurement [5], il est possible que cette discordance provienne de la variation thermique du champ moléculaire dont nous avons jadis souligné l'importance [6]. Supposons pour simplifier que seul, parmi les trois coefficients qui caractérisent le champ moléculaire des ferrites [7], le coefficient n soit une fonction de T, α et β restant constants, et posons

$$n = n_0(1+\gamma T). \qquad (2)$$

Dans ces conditions, l'expression de la variation thermique de la susceptibilité conserve la forme (1), mais la signification des coefficients change : en particulier, la constante C est liée à la constante de Curie théorique C' par la relation

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C'} + \frac{\gamma}{\chi_0}. \qquad (3)$$

Cette formule a permis de calculer les valeurs de γ données dans le Tableau : elles varient de $-1,2$ à $-2,8.10^{-4}$. C'est un ordre de grandeur raisonnable, car, si nous attribuons la diminution du champ moléculaire à l'augmentation progressive de la distance d séparant deux atomes voisins à la suite de la dilatation thermique, on trouve que, le coefficient de dilatation linéaire λ étant de 16.10^{-6} (au voisinage de 1000° K), n varie comme d^{-p} où p vaut de 7,3 à 17,3 selon le corps. Cette décroissance est comparable à celle des forces de répulsion interatomiques, où p est compris entre 8 et 14 [8].

Cette variation thermique de n est accompagnée d'une anomalie de longueur au zéro absolu. En effet, lorsqu'une substance magnétiquement saturée subit une variation relative r de longueur, l'énergie E d'échange, par molécule-gramme, s'écrit

$$E = E_0\left(1 + \frac{\gamma r}{\lambda}\right). \qquad (4)$$

En passant de l'état des spins ordonnés à l'état désordonné une telle substance subit [6] une variation relative r_0 de longueur donnée par

$$r_0 = \frac{E_0 k_0 \gamma}{9V\lambda}, \qquad (5)$$

où V est le volume atomique et k_0 le coefficient de compressibilité cubique. Pour la magnétite,

$V = 45$ cm^3, $k_0 = -0{,}54 . 10^{-12}$, $\lambda = 16 . 10^{-6}$, tandis que les données de Maroni permettent de calculer $E_0 = 2{,}55 . 10^{11}$ ergs : on trouve alors $r_0 = 2{,}9 . 10^{-3}$. Or, il résulte des expériences dilatométriques de Chevenard [9] que l'anomalie de longueur, extrapolée au zéro absolu, vaut $3{,}0 . 10^{-3}$. Cet accord excellent n'est sans doute qu'accidentel : pour les ferrites de magnésium et de nickel, l'anomalie de longueur observée est plus petite que la valeur calculée. Cela montre sans doute que le problème a été trop simplifié : d'une part en effet, on a négligé les termes d'oscillation [6], d'autre part, on a attribué le même coefficient γ de variation thermique aux trois champs moléculaires caractéristiques des ferrites.

Signalons que Pauthenet [10] a calculé la variation thermique de l'aimantation spontanée des ferrites de Fe, Co, Ni et trouvé des valeurs en accord avec l'expérience, en utilisant les valeurs de n_0, α et β, corrigées de la dilatation, obtenues par Maroni d'après les expériences faites dans la région paramagnétique.

En résumé, la variation thermique du champ moléculaire due à la dilatation joue un rôle important dans l'interprétation des propriétés magnétiques des ferrites et très probablement aussi des antiferromagnétiques, notamment en ce qui concerne la comparaison du point de Curie asymptotique et du point de transition dont les valeurs relatives sont altérées.

Remarque de M. Foëx. — La correction de dilatation ne se manifeste pas dans le cas du nickel au-dessus de son point de Curie. La constante de Curie du nickel, qui possède un point de Curie assez élevé, est identique à celle du palladium et du platine pour lesquels les points de Curie sont négatifs. Si la dilatation intervenait elle devrait être nettement différente.

Réponse de M. Néel. — Pour ma part, j'estime que l'identité des constantes de Curie du nickel, du palladium et du platine n'a pas de signification fondamentale.

Remarque de M. Casimir. — Il serait intéressant d'étudier aussi l'influence de la pression sur les propriétés magnétiques des ferrites. Est-ce qu'on a déjà fait de telles mesures ?

Réponse de M. Néel. — Pas à ma connaissance.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] Foëx G. et Serres A. — *C. R. Acad. Sc.*, 1950, **230**, 729.
[2] Maroni P. — *Colloques de Ferromagnétisme et d'Antiferromaguétisme*, Grenoble, 1950 (*J. Phys.*, 1951, **12**, 256).
[3] Néel L. — *Ann. Phys.*, 1948, **3**, 137.
[4] Endô K. — *Sc. Rep. Tôhoku Imp. Univ.*, 1937, **25**, 879.
[5] Néel L. — *Ann. Inst. Fourier*, 1949, **1**, 163.
[6] Néel L. — *Ann. Phys.*, 1937, **8**, 237.
[7] Pour les notations, se reporter aux références [3] ou [5].
[8] Fowler R. H. et Guggenheim E. A. — Statistical Thermodynamics, Cambridge, 1939.
[9] Chevenard P. — *C. R. Acad. Sc.*, 1921, **172**, 320.
[10] R. Pethaunet. — *C. R. Acad. Sc.*, 1950, **230**, 1842.

ANOMALIE DE LONGUEUR DES FERRITES

Par Louis WEIL.

Sommaire. — L'auteur a étudié la dilatation des ferrites de cuivre, de nickel, de cobalt, de zinc et de magnésium, entre la température ordinaire et 900° C. Exposé des résultats.

Nous avons étudié au dilatomètre Chevenard divers ferrites. Lorsqu'on fait varier la température assez lentement, les courbes à l'échauffement et au refroidissement sont superposables malgré la faible conductibilité thermique de ces corps.

Pour le *ferrite de zinc* par exemple on obtient

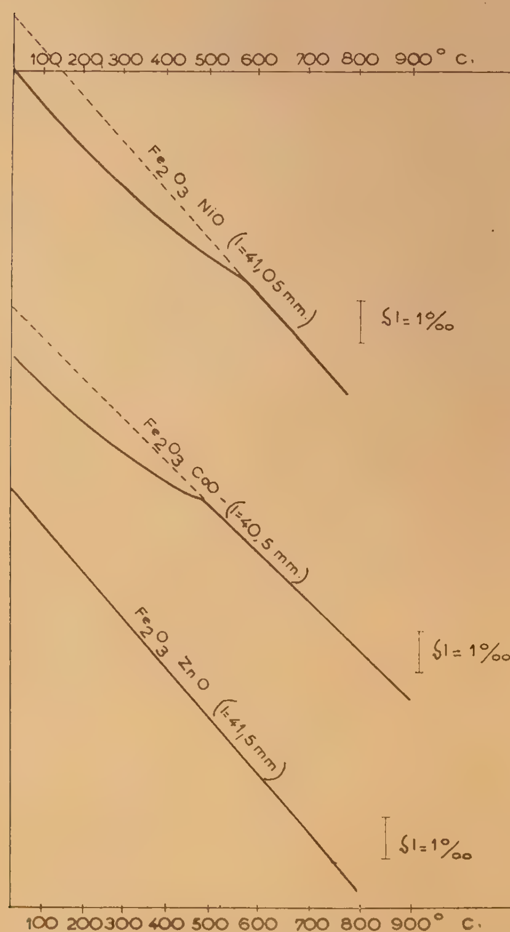


Fig. 1.

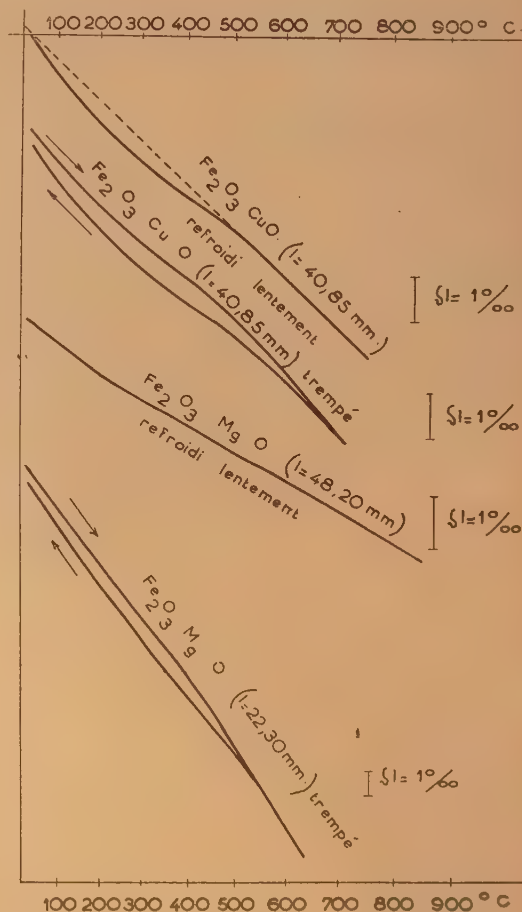


Fig. 2.

ainsi sensiblement une droite (*fig.* 1); il n'y a pas de point de Curie, partant pas d'anomalie de dilatation. Nous avons admis que, dans cette représentation $\left[\text{soit } \frac{dl}{l} - \left(\frac{dl}{l}\right)_{\text{Pyros}} \text{ en fonction de } \left(\frac{dl}{l}\right)_{\text{Pyros}}\right]$ on aurait également une droite pour les autres ferrites s'ils ne subissaient pas de transformations ou n'avaient pas de point de Curie au-dessus de l'ambiante.

Pour les ferrites de nickel et de *cobalt*, on trouve ainsi par extrapolation de la branche de haute température, des anomalies de $1{,}28 \cdot 10^{-3}$ et $1{,}14 \cdot 10^{-3}$ à température ordinaire dues à l'existence du ferromagnétisme.

Les *ferrites de cuivre* et de *magnésium* (*fig.* 2) donnent des résultats plus complexes : ces ferrites subissent au cours du cycle thermique une modification de structure. Nous avons montré pour l'un d'eux (ferrite de cuivre, 1) que seule la variété refroidie très lentement prend rapidement lors d'un chauffage ultérieur, la structure d'équilibre. Pour les *variétés refroidies lentement*, on observe effectivement un diagramme dilatométrique réversible. Il correspond pour le ferrite de cuivre à la phase quadratique; en raison de la variation thermique de ses paramètres, on ne peut pas faire d'extrapolation pour déterminer l'anomalie à température ordinaire. Si l'on part de la *variété trempée*, à faible λ, on trouve néanmoins, après passage à 900° et un refroidissement aussi lent que celui que nous effectuons la variété précédente à grand λ; le diagramme n'est plus réversible. La différence d'ordonnées des courbes montante et descendante donne l'ordre de grandeur de la différence de longueur des deux variétés.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] Weil L., Bertaut F. et Bochirol L. — *J. Phys. Rad.*, 1950, **11**, 208.

RECENT DEVELOPMENTS IN THE THEORY OF ANTIFERROMAGNETISM

By J. H. VAN VLECK,
Harvard University, Cambridge (Massachusetts).

Sommaire. — Deux températures caractéristiques T_C et θ jouent un rôle fondamental dans la théorie de l'antiferromagnétisme. T_C est la température à laquelle la susceptibilité est maximum et au-dessous de laquelle l'ordre antiferromagnétique s'établit. θ est la constante de la formule $\left(\chi = \frac{C}{T+\theta}\right)$ pour la susceptibilité au-dessus du point de Curie. Si l'on tient compte seulement du couplage entre les premiers voisins, T_C et θ doivent être les mêmes. En réalité, θ est beaucoup plus grand que T_C. Néel a montré que ce comportement résulte de l'interaction entre les deuxièmes voisins. Si ce couplage est assez grand, l'état de plus basse énergie est celui dans lequel les spins des deuxièmes voisins sont antiparallèles, bien que les spins des premiers voisins soient, en partie, parallèles. La théorie de P. Anderson, qui analyse l'ordre antiferromagnétique pour des types variés de réseaux, est présentée avec quelque détail. Le travail de Shull et Smart sur la diffraction de neutrons est aussi discuté. Ces auteurs montrent que dans MnO, NiO, MnF_2, etc., l'ordre est tel que les spins des deuxièmes voisins sont effectivement antiparallèles. Ce paradoxe, que le couplage est plus fort entre les deuxièmes qu'entre les premiers voisins, est nettement expliqué par la théorie du « super-échange » (échange indirect) développée par Anderson. Nous présentons les détails mathématiques de cette théorie sous une forme un peu différente de celle de la publication originale.

It is well known that the exchange effects of quantum mechanics couple together the spins of different atoms by a potentiel of the form

$$A_{jk}\mathbf{S}_j\mathbf{S}_k. \tag{1}$$

Here $\mathbf{S}_j$ is the spin vector of atom j, measured in multiples of $\frac{h}{2\pi}$ and $-\frac{1}{2}A_{jk}$ is the exchange integral. The antiferromagnetic case is that in which the energy is a minimum with antiparallel alignment, and in which the constant A_{jk} is consequantly positive. The theory of antiferromagnetism is dominated by the work of Néel [1]. He pioneered in developing the concept of an antiferromagnetic medium, with a Curie point above which there is disorder, but below which there is a staggered order of the spins.

In section I we will discuss the theory of antiferromagnetism for simple and body-centered cubic lattices. In section 2 we will present Anderson's extension of the theory to face-centered cubic lattices, the richest case experimentally. Section 3 is devoted to the relation between the susceptibility at $T = 0$ and at the Curie point. Section 4 summarizes the interesting evidence on antiferromagnetism provided by the neutron diffraction data of Shull and collaborators. These data show that coupling between next-to nearest neighbors is inordinately important. In section 5 an outline is given of a calculation by Anderson which shows that superexchange does indeed accentuate the role of next-to-nearest neighbors. Mathematical details of this calculation are presented in section 6. A digression is made in section 7 to discuss briefly the importance of the perturbing effect of excited states for other magnetic phenomena besides superexchange, notably anisotropy. In the concluding section 8 we summarize some of the limitations of the existing theory of antiferromagnetism.

1. Theory for Simple and Body-Centered Cubic Lattices.

— The simplest type of antiferromagnetic medium is one in which the crystal can be divited into two sublattices, say A, B, such that if the spins of one sublattice point east, and if those of the other sublattice point west, the spins of atoms which are nearest neighbors are always antiparallel. The simple and body-centered, but not the face-centered cubic lattice fulfill this criterion. The body-centered case is illustrated in the upper part of figure 1.

The theory of antiferromagnetism is characterized by the simplicity of its bold outlines. The first approximation is to assume that interatomic interaction can be represented by a molecular field, with, of course, a constant of proportionality having the opposite sign from that in the Weiss ferromagnetic case. The molecular field approximation is at least as good as the first approximation of the Heisenberg model, and mathematically gives the same formalism as does the Ising model provided mean value simplifications are used in the latter.

If an atom j belonging to sublattice A is coupled only to its nearest neighbors, supposed equidistant and equivalent, its exchange potentiel is

$$A\mathbf{S}_j\sum\mathbf{S}_k. \tag{2}$$

where the sum is over the nerghbors of j. The

molecular field approximation is to consider the effective potential acting on this atom as

$$\gamma g \beta \mathbf{S}_j \mathbf{M}_B. \tag{3}$$

Here $\mathbf{M}_B$ is the mean magnetization per unit volume of sublattice B, β is the Bohr magneton $\frac{he}{4\pi mc}$ and g is the Landé factor. The negative sign of the gyromagnetic ratio is of no real import for our calculation, and may be incorporated by taking g as negative, as the final formulas involve only squares of g. We choose the definition of the constant of proportionality γ in such a way that positive γ corresponds to antiferromagnetism, negative to ferromagnetism. Obviously (2) reduces to (3) if we replace $\mathbf{S}_k$ by its mean value $\frac{\mathbf{M}_B}{Ng\beta}$ and if we take

$$\gamma = \frac{zA}{N_B g^2 \beta^2}, \tag{4}$$

where z denotes the number of nearest neighbors, and N_B the number of atoms of sublattice B per unit volume. However (4) need not necessarily be the optimum choice of γ in the molecular field model, inasmuch as a somewhat different choice of γ may ultimately give some allowance for the effect of higher order perturbations. The calculations of Peter Weiss [2] with the Bethe-Peierls method indicate that the best values of γ differ considerably from (4).

Néel [3] has recognized the importance of generalizing the theory to include the influence of an atom's next-to-nearest neighbors. When the effect of interactions with next-to-nearest as well as nearest neighbors is included, the molecular field acting on an atom of sublattice A becomes

$$-\alpha \mathbf{M}_A - \gamma \mathbf{M}_B \tag{5 A}$$

and the corresponding field for an atom of sublattice B is

$$-\gamma \mathbf{M}_A - \alpha \mathbf{M}_B. \tag{5 B}$$

Behavior above the Curie point. — Above the Curie temperature, the only mean moment possessed by either sublattice is that induced by, and so parallel to, the applied field H. We assume throughout that there are no relevant crystalline Starck effects interfering with the free orientation of the spin. At ordinary field strengths, saturation effects are negligible, and the mean moment of an atom is a linear function $\frac{CH_{eff}}{NT}$ of the effective field. Here and else-where N denotes the total number of paramagnetic atoms per unit volume. The quantum-mechanical value of the Curie constant C is

$$C = N\beta^2 g^2 S(S+1).$$

The mean moments of the two sublattices are this

$$M_A = \frac{C}{2T}[H - \alpha M_A - \gamma M_B], \tag{6 A}$$

$$M_B = \frac{C}{2T}[H - \gamma M_A - \alpha M_A]. \tag{6 B}$$

For simplicity, the quantities H, M_A, M_B appearing in (6A, B) are treated as scalars rather than vectors; this procedure is legitimate since we assume H, M_B, and M_A to be collinear. By adding (6A) to (6B), and solving for $M_A + M_B$, we find that the susceptibility $\chi = \frac{M_A + M_B}{H}$ si

$$\chi = \frac{C}{T + \theta}, \tag{7}$$

where

$$\theta = \frac{1}{2}(\alpha + \gamma)C. \tag{8}$$

Curie point. — The Curie temperature is that below which the sublattices A and B both possess a mean magnetic moment even without a field,

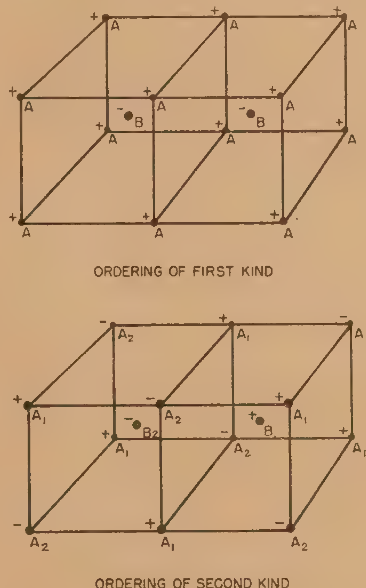


Fig. 1. — Body-centered lattice.
Ordering of first kind; ordering of second kind.

though because of cancellation this is not true for their sum. In general, below the Curie point it is not legitimate to treat the moment as a linear function of the effective field. Saturation, however, becomes unimportant as the Curie point is neared, and so linearity can be assumed in getting the equations needed to locate the Curie point. Hence the Curie point is the temperature T_C at which the pair of linear equations (6A, 6B) admit a solution with $H = 0$. Thus we have

$$T_C = \frac{1}{2}(\gamma - \alpha)C, \tag{9}$$

The negative of the constant θ involved in (7), is called by Néel the asymptotic Curie point. It

is to be distinguished from the actual temperature T_C below which the ordered structure sets in. Hence T_C may be called the " true ", " paramagnetic ", or " ordered " Curie point. When we speak the of Curie point without qualifying adjectives, we always mean T_C rather than θ.

From (8) and (9) it follows that the absolute value of the ratio of the asymptotic to the true Curie temperature is

$$\frac{\theta}{T_C} = \frac{\gamma + \alpha}{\gamma - \alpha}. \qquad (10)$$

From (10) it would appear that the ratio $\frac{\theta}{T}$ can be made arbitrarily large by taking α sufficiently close to γ. Actually this is not the case, for if the ratio $\frac{\alpha}{\gamma}$ exceeds a certain value it is energetically more favorable to have different structure in which all the spins in sublattice A cease te be parallel to each other, and similarly for lattice B. The alternative arrangement is simpler for the body-centered than for the simple cubic lattice, for the former has the property that it is possible to make the spins of all next-to-nearest neighbors antiparallel. Consequently, for the rest of the present section I we will confine our discussion to the body-centered lattice.

The arrangement which is energetically most favorable if $\frac{\alpha}{\gamma}$ is large is shown in the bottom half of figure I. Here lattices A and B separately have a staggered structure. Such an ordering we call " of the second kind ". Since it makes all next-to-nearest neighbors antiparallel, this kind of arrangement will be realized if the interaction between next-to-nearest neighbors overshadows that between nearest neighbors. On the other hand, this second kind of ordering is less favorable to the interaction energy of nearest neighbors than is that of the first kind. With the second type, any given atom has as many parallel as antiparallel nearest neighbors, and the energy is unaffected if all the spins of sublattice B are systematically reversed or all rotated through the same angle; in other words there is no necessary correlation between A and B.

To find which type is actually achieved, we examine whether the first or second kind of ordering has the higher Curie temperature. (An equivalent result can also be obtained by investigating which has the lower energy). With the second kind, there is no energy coupling the spins of the two sublattices A, B, in the absence of an applied field, since it is just as likely that nearest neighbors have their spins parallel as antiparallel. Hence if $H = 0$ the equations analogous to (6 A, 6 B) for the second variety of ordering are

$$M_{A_1} = \frac{C}{4T}[-2\alpha M_{A_2}], \qquad M_{A_2} = \frac{4T}{C}[-2\alpha M_{A_1}], \qquad (11\text{ A})$$

where M_{A_1}, M_{A_2} are the moments of the two halves of lattice A. There are, of course, analogous equations (11 B) for sublattice B. The equations (11 A), also (11 B) will be satisfied if

$$M_{A_1} = -M_{A_2}, \qquad M_{B_1} = -M_{B_2}, \qquad T_C = \frac{1}{2}\alpha C. \qquad (12)$$

The calculation of the susceptibility above the Curie point makes no assymption concerning the type of order. Equations (6 A, 6 B), (7), (8) are still applicable, with $M_A = M_{A_1} + M_{A_2}$, $M_B = M_{B_1} + M_{B_2}$

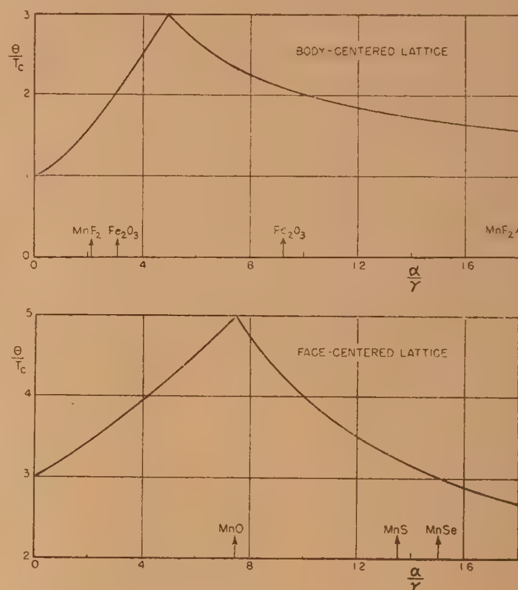


Fig. 2.

the distinction between M_{A_1} and M_{A_2} enters in our calculation only for $T < T_C$. Hence with the second kind of ordering, the absolute value of the ratio of the asymptotic to the true Curie temperature is

$$\frac{\theta}{T_C} = \frac{\alpha + \gamma}{\alpha}. \qquad (13)$$

Comparison of (9) and (12) shows that the second type of ordering will give a higher value of T_C than does the first if $\alpha > \frac{1}{2}\gamma$. Hence (9, 10) and (12, 13) are respectively applicable according as $\alpha < \frac{1}{2}\gamma$ and $\alpha > \frac{1}{2}\gamma$. The maximum allowable value of $\frac{\theta}{T_C}$ is that achieved at $\alpha = \frac{1}{2}\gamma$, viz.

$$\left(\frac{\theta}{T_C}\right)_{max} = 3. \qquad (14)$$

The dependance of $\frac{\theta}{T_C}$ on $\frac{\alpha}{\gamma}$ is shown in the upper part of figure 2.

Unfortunately no data are available on antiferromagnetic simple or body-centreed cubic lattices to test the theory. Some substances for which the observed values 4,5 of $\frac{\theta}{T_C}$ are within the limits allowed by the theory are as follows :

	MnF_2.	FeF_2.	αFe_2O_3.
$\frac{\theta}{T_C}$	1.57	1.48	2.11

In all these cases the deviations from cubic symmetry are quite large, and it is not clear whether it is a good approximation to regard the lattice as naturally decomposible into two sublattices in the fashion assumed in the present section. In MnF_2 and FeF_2, an atom's nearest neighbors are those along the 100 direction; then come the neighbors at the body centers, and finally those along 010 and 001 which are considerably further away; our model applies if somehow nearest neighbors in one direction only don't count for much.

2. **Anderson's Theory for Face-Centered Cubic Lattice.** — There are many antiferromagnetic materials for which the observed ratios $\frac{\theta}{T_C}$ are considerably larger than the maximum value 3 admitted by the preceding theory. However, these substances have face-centered lattices, and we shall show that the discrepancy is removed in a generalized model appropriate to the face-centered structure, which has been developed by P. Anderson [6] and which we shall now present.

A face-centered lattice can be regarded as composed of four simply cubic sublattices A, B, C, D as shown in figure 3. The twelve nearest neighbors of a given atom of any given sublattice are distributed equally among the three other sublattices. The six next-to-nearest' neighbors belong to the same sublattice as the given atom. Hence, if we include coupling te both nearest and next-to-nearest neighbors, the equations analagous to (6 A, B) which are applicable above the Curie point are

$$\left.\begin{aligned} M_A &= \frac{C}{4T}[H - \alpha M_A - \gamma(M_B + M_C + M_D)], \\ M_B &= \frac{C}{4T}[H - \alpha M_B - \gamma(M_A + M_C + M_D)], \\ M_C &= \frac{C}{4T}[H - \alpha M_C - \gamma(M_A + M_B + M_D)], \\ M_D &= \frac{C}{4T}[H - \alpha M_D - \gamma(M_A + M_B + M_C)]. \end{aligned}\right\} \quad (15\text{ A, B, C, D})$$

If one uses the first approximation of the Heisenberg theory, the values of z to be used in (4) and the analogous formula for α, are respectively $z = 4$ and $z = 6$.

On solving (15 A, B, C, D) for

$$M = M_A + M_B + M_C + M_D.$$

one has

$$\chi = \frac{M}{H} = \frac{C}{T + \theta}, \quad (16)$$

with

$$\theta = \left(\frac{1}{4}\alpha + \frac{3}{4}\gamma\right)C. \quad (17)$$

It is impossible to find an ordered structure such that a given atom is antiparallel to all its neighboring atoms. As regards coupling between nearest neighbors, nothing better can be done than to assume that the spins of two of the sublattices,

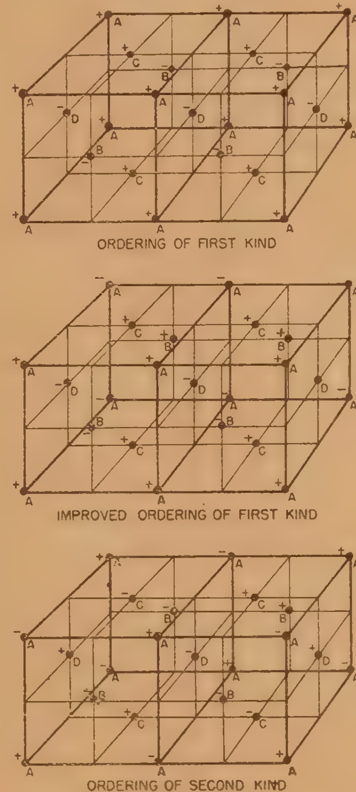


Fig. 3. — Face centered lattice.
Ordering of first kind; improved ordering of first kind; Ordering of second kind.

say A, C point east, and the other two, B, D, west, as shown in the first diagram of figure 3. A given atom is then antiparallel to two-thirds, and parallel to one-third of its nearest neighbors. On solving the chain of Equations (15 A, B, C, D) with

$$M_A = -M_B, \; M_C = -M_D$$

one finds

$$T_C = \frac{1}{4}(\gamma - \alpha), \qquad \frac{\theta}{T_C} = \frac{3\gamma + \alpha}{\gamma - \alpha}. \quad (18)$$

As Anderson cleverly notes, it is, however, possible to find another arrangement (*fig.* 3) which we call "improved ordering of the first kind" as shown in the second diagram of which is just as favorable as regards the coupling between nearest neighbors, and less destrimental relative to the interaction between next-to-nearest neighbors. We may arrange the spins in any given 001 net plane in such a way that in this plane these of nearest neighbors are antiparallel, those of next-to-nearest neighbors are parallel. The adjacent parallel 001 net planes then contain some atoms which are nearest neighbors, but none which are next-to-nearest neighbors of those in the first plane. The atoms in the adjacent planes which are nearest neighbors are just as apt to have spins parallel as antiparallel. In other words there is no correlation between two successive planes. Interaction between next-to-nearest neighbors introduses coupling between two next-to-adjacent 001 planes, and this interaction can be made as favorable as possible, i. e. completely antiparallel, by assuming that the spins at corresponding sites of these two planes are always reversed. In other words, all spins of net planes 1, 5, 9, ... are rotated through 180° as compared with these of planes 3, 7, 11; and similarly spins of planes 2, 6, 10 are rotated through 180° relative those of 4, 6, 12. A given spin is then antiparallel to four neighboring spins and parallel to four next-nearest spins, all in the same 001 plane; it is uncorrelated with the spins of nearest neighbors located in other planes, and is antiparallel to its remaining two next-to-nearest neighbors, situated two planes away. It is thus antiparallel to two-thirds, and parallel to one-third of its nearest neighbors, as before the improvement, but it is now parallel to two-thirds, and antiparallel to one-third of its next-to-nearest neighbors rather then parallel to all of them. The effect, as compared with the type of ordering assumed in obtaining the value of T_C given in (18), is formally equivalent to reducing α by a factor $\frac{1}{3}$, and so, in place of (18), we have a higher Curie point given by

$$T_C = \frac{1}{4}\left(\gamma - \frac{1}{3}\alpha\right), \qquad \frac{\theta}{T_C} = \frac{3\gamma + \alpha}{\gamma - \frac{1}{3}\alpha}. \qquad (19)$$

As long as coupling between next-to-nearest neighbors has any influence, one should always use (19) in preference to (18). However, if the interaction between next-to-nearest neighbors becomes sufficiently powerful compared with that between neighbors, then we have an "ordering of the second kind", shown in the bottom of figure 3, in which all next-to-nearest neighbors are antiparallel, and in which there is no mean correlation between nearest neighbors. Analogously to (11 A) we then have

$$M_{A_1} = \frac{C}{8T}[-2\alpha M_{A_2}], \qquad M_{A_2} = \frac{C}{8T}[-2\alpha M_{A_1}], \quad (20\text{ A})$$

the factor in the denominator now being 8 rather than 4 since there are now eight sublattices A_1, A_2, ..., D_2 rather than four as in section 1. From (20 A) it follows that with ordering of the second kind, the Curie point is

$$T_C = \frac{1}{4}\alpha C, \qquad \frac{\theta}{T_C} = \frac{3\gamma + \alpha}{\alpha}, \qquad (21)$$

Equation (21) gives a higher Curie point than (19), as long as $\alpha > \frac{3}{4}\gamma$, while (19) holds for $\alpha \leq \frac{3}{4}\gamma$. The maximum value of $\frac{\theta}{T_C}$ is that realized at $\alpha = \frac{3}{4}\gamma$, viz.

$$\left(\frac{\theta}{T_C}\right)_{\max} = 5. \qquad (22)$$

The behavior of $\frac{\theta}{T_C}$ as a function of $\frac{\alpha}{\gamma}$ is shown in the bottom half of figure 2.

If we had overlooked the possibility of using the "improved" ordering of the first kind, and so employed (18) rather than (19), the maximum value of $\frac{\theta}{T_C}$ would have been 7, achieved at $\frac{\alpha}{\gamma} = \frac{1}{2}$.

Experimental values of $\frac{\theta}{T_C}$ for face-centered antiferromagnetic materials, takes mainly from the work of Bizette, are as follows :

	MnO.	FeO.	MnS.	MnSe.
$\frac{\theta}{T_C}$	5.0	2.9	3.2	3

In all cases the ratio $\frac{\theta}{T_C}$ falls between the theoretical limits 1.0 and 5.0, though barely so in the case of MnO.

3. **Relation between Susceptibility at $T = 0$ and $T = T_C$.** — A characteristic feature of antiferromagnetic substances is that below the Curie point their susceptibilities increase slowly with temperature, whereas above this point there is instead a decrease, governed by a law of the form (16). In calculating the susceptibility below the Curie point, allowance must be made for the fact that the applied field is in general not parallel or perpendicular to the direction of alignment of the elementary magnets. The simplest assumption to make is that the spins of all the various sublattices are all aligned parallel or antiparallel to the same direction. This direction, however, presumably varies from one domain to another, even though the same for all the sublattices within a domain. The actual susceptibility is then

$$\chi = \frac{2}{3}\chi_{\perp} + \frac{1}{3}\chi_{//} \qquad (20)$$

where $\chi_{//}$ and $\chi_{\perp}$ are respectively the susceptibilities of a domain for the applied field parallel and perpendicular to its molecular fields.

We will omit the details of the calculation of $\chi_{//}$ and $\chi_{\perp}$, as the principles involved therein are quite straightforward. Bitter and the writer [8] have calculatted $\chi_{//}$ for a substance classifiable into two sublattices, i. e. essentially for ordering of the first kind for a simple or body-centered cubic lattice. The basic idea is that one takes as the argument of the Brillouin function the sum, or difference, depending on the sublattice, of the applied field H and the molecular field, and expands in a Taylor's series in H through the linear term. The most important result is that $\chi_{//}$ vanishes at $T = 0$, and this feature also holds for the other models which we have presented in the two proceding sections, as it is an expression of the fact that the work required to turn over a spin against the molecular field is infinitely large relative to kT at $T = 0$. The calculation et $\chi_{\perp}$ is particularly interesting, and was first given by Néel [1]. It is quite elementary and consists in noting that spins originally directed east and west are deflected slightly towards the north if, say, this is the direction of the applied field. The amount of the deflection $\delta\theta$ is determined by the requirement that the total torque exerted on a spin equal zero. The torque consists of thwo terms, that exerted by the applied field, and that arising from the fact that after deflection, originally antiparallel spins make angles $2\,\delta\theta$ with each other. There is no torque between originally parallel spins, since they remain so even when deflected. Néel and the writer considered only the two sublattice model, but we have verified with this kind of calculation that the relation $\frac{\chi_{\perp}}{\chi_{T_c}} = 1$ is valid for all the types of model which we considered in the two preceding sections. Without even going through the details of the calculation it is fairly clear that $\chi_{\perp}$ is independent of temperature, for the susceptibility is proportional to $M_A\delta\theta$, where M_A is the mean magnetization of a sublattice. The torque exerted by the nearly antiparallel sublattices is proportional to the molecular field and hence to M_A. Thus $\delta\theta$ is inversely proportional to M_A and so M_A, the temperature dependent element in the calculation, cancels out of $\chi_{\perp}$. If we accept the result that there is no discontinuity in the susceptibility at the Curie point, one then has $\chi_{\perp} = \chi_{T_c}$.

Summarizing the results of the preceding paragraph, we have

$$(\chi_{//})_0 = 0, \quad \chi_{\perp} = \chi_{T_c} (T < T_c), \quad \chi_0 = \frac{2}{3}\chi_{T_c}. \quad (21)$$

where χ_0 denotes χ at $T = 0$. The prediction that the susceptibility at $T = 0$ be two-thirds of that at $T = T_c$ was first made by the writer [8], and holds reaonably well experimentally, as the following experimental values show

	MnF_2.	FeF_2.	MnO	MnS.	FeO.
$\frac{\chi_0}{\chi_{T_c}}$	0.76	0.72	0.69	0.82	0.75

Anderson, however, casts doubts on the theoretical validity of (21) except for the two sublattice model considered at the beginning of section 1. In all other cases there are sublattices which are uncorrelated with each other, and there is *a priori* no reason why the molecular fields of the uncorrelated sublattices should be aligned along the same direction. Instead they can be assumed at say 90° relative to each other, without changing the energy of interaction. The susceptibility is, however, altered. If, for instance, there are two sublattices whese molecular fields are made perpendicular rather than parallel or antiparallel, there ceases to be a direction for which $\chi = 0$ at $T = 0$. One's first reaction is that the powder susceptibility is unaffected because the rotation through 90° diminishes the susceptibility along another axis. However, this is not the case, for the susceptibility in a given direction is not a linear function of the number of sublattices aligned perpendicular to it, inasmuch as the more the sublattices, the higher the resisting torque, and the lower the rotation or susceptibility per sublattice. As a result the powder susceptibility is increased, and the rátio of the susceptibility at $T = 0$ to that at $T = T_c$ can become greater than 2/3, as the following table shows. Here the third, fourth, and fifth columns give respectively the sublattices whose spins are aligned along the x, y, and z axes. The sixth column gives the susceptibilities at $T = 0$ along the x and y axes, which are equivalent, while the seventh column gives the susceptibility at $T = 0$ in the z direction. The final column gives the ratio of the powder susceptibility at $T = 0$ to that at $T = T_c$.

In no case does the ratio of the susceptibility at $T = 0$ to that at $T = T_c$ exceed unity, when account is taken of the permitted range of values of $\frac{\alpha}{\gamma}$ appropriate to each model (viz. $> \frac{1}{2}$, $< \frac{1}{2}$, $< \frac{3}{4}$, $> \frac{3}{4}$, for the four rows of the table). In particular, when $\frac{\alpha}{\gamma}$ becomes very large, amplying ordering of the second kind, $\frac{\chi_0}{\chi_{T_c}}$ approaches 2/3. However, at the critical point of transition from the improved first to second kind of ordering, which seems to be the point appropriate to MnO, the value of $\frac{\chi_0}{\chi_{T_c}}$ furnished by the table is 0.97, and generally speaking, for reasonable magnitudes of $\frac{\alpha}{\gamma}$, it gives values of $\frac{\chi_0}{\chi_{T_c}}$ nearer unity than 2/3. The fact that the

Lattice	Ordering.	x.	y.	z.	$(\chi_x)_0=(\chi_y)_0$	$(\chi_z)_0$	$\frac{\chi_0}{\chi_{T_c}}$
Body c. c....	2nd kind	A	B		$\frac{1}{2\alpha}$	$\frac{1}{\alpha+\frac{1}{2}\gamma}$	$\frac{2}{3}\frac{\left(\alpha-\frac{1}{4}\gamma\right)}{\left(\alpha+\frac{1}{2}\gamma\right)}$
Face c. c....	1st »	A	B	C, D.	$\frac{1}{\gamma}$	$\frac{1}{\gamma}$	1
Face c. c...	improved 1st kind	even net planes	odd n. p.	—	$\frac{1}{\gamma+\frac{1}{3}\alpha}$	$\frac{1}{\gamma+\frac{1}{6}\alpha}$	$\frac{\gamma+\frac{2}{9}\alpha}{\gamma+\frac{1}{3}\alpha}$
Face c. c...	2nd »	A	B	C. D.	$\frac{3}{2(\alpha+\gamma)}$	$\frac{1}{\alpha+\frac{1}{2}\gamma}$	$\frac{2}{3}\frac{\left(\alpha+\frac{3}{2}\gamma\right)\left(\alpha+\frac{5}{8}\gamma\right)}{(\alpha+\gamma)\left(\alpha+\frac{1}{2}\gamma\right)}$

experimental values are usually considerably closer to 2/3 than 1.0, presumably means that there is some energy of anisotropy causing all the molecular fields in a given domain to have the same direction except for sign.

4. **Experiments on Neutron Diffraction.** — The theory developed in sections 1 and 2 does not decide whether the ordering is of the first or second kind, inasmuch as a given value of $\frac{\theta}{T_C}$, within the allowed limits, can be realized with either kind of order. In other words in figure 2 a given value of $\frac{\theta}{T_C}$ can be achieved with a value of $\frac{\alpha}{\gamma}$ lying either to the left or right of that corresponding to the peak of $\frac{\theta}{T_C}$. (FeO, which has $\frac{\theta}{T_C}=2{,}9<3$, requires a small negative value of $\frac{\alpha}{\gamma}$ if the ordering is of type 1). Experiments on neutron diffraction, however, show unequivocably that the ordering is of the second kind in the materials so far examined.

First it is perhaps well to say a word or two as to the nature of these experiments. The interference is detected between the magnetic scattering of different atoms in a crystal. For such measurements to be successful, it is necessary that the neutron beam be highly monochromatic. An ordinary source of slow neutrons will have far too great a dispersion of velocities to permit detection of the interference. It is therefore necessary to " monochromatize " the beam by taking only the neutrons that are scattered at a given angle by some crystal not necessarily magnetic, which scatters neutrons strongly (e.g. NaCl). Then this beam is in turn sent through a second crystal made of the antiferromagnetic material to be studied. Because of the great reduction in intensity because the experiment is essentially a double scattering one, it is necessary to use an extremely powerful neutron source, such as is obtainable only from a fission pile. The experiments which we shall discuss were performed at Oak Ridge, by Shull, Smart, and Wollan [9]. The monochromatized neutrons which they used had de Broglie wavelengths 1.06 Å and hence velocities approximately three times thermal. Such diffraction experiments are not to be confused with ordinary ones on the paramagnetic scattering of neutrons, in which the scattering is mainly inelastic and incoherent, and for which sources of unusual intensity are not required.

The scattering of neutrons by short range nuclear forces is comparable with, or often somewhat greater than the scattering of neutrons due to the interaction of the neutron spin with the atomic magnetic moment, for which the theory has been developed by Halpern and Johnson [10]. The phase of the magneticly scattered part of the wave depends on the orientation of the atomic spin. Consequently if there is no correlation between the alignments of the spins of different atoms, i.e. no magnetic ordering, all interference effects will arise from purely nuclear scattering. The first experiments were performed on MnO, MnF_2, $MnSO_3$, and αFe_2O_3 (haematite). Of these, the ones on MnO are the most interesting, as they comprised temperatures both below and above the Curie point. It was found that in MnO (*a*) well above the Curie point there are no magnetic interference effects (*b*) below the Curie point there are additional peaks which have double the spacing of the unit cell. Therefore the scattering data demonstrate, since only with this variety do parallel spins have a longer period than the lattice, beyond a peradventure that the magnetic ordering is of the second kind (*cf. fig.* 1 or 3). An additional feature of the experiments on MnO is that at temperatures moderately above the Curie point, the extra peaks do not disappear completely, but instead persist in a very diffuse form. This is the same type of behavior as is found in the scattering of

x-rays by liquids, and indicates that even above the Curie point there is a limited amount of short range order of the spins, although the true long range order has disappeared. It was, in fact, the magnetic interference corresponding to the liquid rather than solid type of order which was first detected historically in the brilliant work of Shull and Smart. No magnetic diffraction effects have been detected for $MnSO_4$ or MnF_2, as is to be expected, since $MnSO_4$ is not antiferromagnetic (except perhaps with an extremely low T_c) and since the experiments on MnF_2 have not yet been extended to low enough temperatures to embrace the vicinity of the Curie point, which is quite low for this substance (72° K). However, such measurements are promised in the near future, and should be quite interesting since MnF_2 seams to be one of the best examples of the rudimentary theory of section 1. Fe_2O_3 has a rhombohedral structure rather more complicated than the cubic arrays which we have considered; however, the magnetic diffraction data reveal again the existence of antiferromagnetic ordering essentially of the second kind.

Shull and collaborators have also detected the magnetic interference in MnSe, NiO, FeO, and CoO. All of these substances belong to the face-centered cubic system. They all show the double lattice constant in the diffraction experiments and so have ordering of the second kind.

From the form factor revealed by the magnetic diffraction data, it is even possible to deduce information concerning the charge distribution of the d electrons. The distribution thus obtained agrees only moderately well with theoretical calculations by Dancoff. The degree of accord is, however, adequate since both experimentally and theoretically high precision is difficult.

The subject of neutron diffraction in magnetic materials is still in its infancy, but it should prove the method par excellence of studying magnetic order. Measurements can be made on ferromagnetic rather than antiferromagnetic materials. It should presumably ultimately be possible to secure diffraction data on Fe_3O_4, $ZnOFe_2O_3$, etc., substances which are particularly interesting because of Néel's, theory [2] of their « ferrimagnetism ». Unfortunately, the nuclear cross sections of Fe and Ni for neutrons are rather high, so that magnetic effects in substances containing ferromagnetic iron or nickel are rather difficult to perform, especially since in the ferromagnetic state, the mean atomic spin at saturation is rather small ($\sim$ 0.3 in Ni, $\sim$ 1.1 in Fe), to be contrasted with the « spin only » value $S = \frac{5}{2}$ for the Mn^{++} ion MnO etc. Cobalt is somewhat more favorable because of its smaller nuclear cross section.

A rather interesting result already yielded by experiments on neutron diffraction is that the magnetic scattering powers of the Fe and Co atoms in FeCO are equal. This fact shows that the Fe and Co aoms share equally their unpaired electrons, and so have the same mean atomic spin. Such a behavior is of the type suggested by Stoner's « collective electron ferromagnetism », but it is, of course, possible to have a model without conduction bands which still has the same spin on all atoms.

Analysis of neutron diffraction can yield magnetic information not obtainable in any other way. The diffraction experiments, for instance, show beyond a doubt that NiO is antiferromagnetic, a conclusion not altogether clear from existing susceptibility measurements since the latter show only a small increase of χ with T and do not extend to high enough temperatures to reveal a maximum in χ.

A particularly interesting result, obtainable only by the diffraction method, pertains to the alignment of the molecular field relative to the principal crystallographic axes. From study of the scattering patterns, Shull and collaborators find that in MnO, MnSe, and NiO, the spins are aligned along 100 axes, whereas in FeO they are directed along 111. A theoretical basis for this difference in behavior is at present wanting, as the models which we have discussed include only coupling of the ordinary Heisenberg exchange type and so are isotropic. As the diffraction measurements have so far been made on powders rather than single crystals, they do not decide whether uncorrelated sublattices have the spins aligned along the same direction or merely along crystallographically equivalent axes. For instance, in MnO all four sublattices could have their molecular fields along 100, or alternatively say one along 100, one along 010, and two along 001. The measurements therefore do not decide between the model used at the beginning of section 3 that gave $\frac{\chi_0}{\chi_{T_c}} = \frac{2}{3}$ and the models introduced later that had molecular fields at right angles and that yielded values of $\frac{\chi_0}{\chi_{T_c}}$ almost equal to unity. In FeO, the molecular fields of uncorrelated sublattices cannot make right angles with each other, but instead of having the same direction, can alternatively make tetrahedral angles 108° with each other. The value of $\frac{\chi_0}{\chi_{T_c}}$ for the 108° model does not differ materially from that which we tabulated for the 90° one.

An interesting development included in the latest work at Oak Ridge is a study of the diffraction in the presence of a powerful constant magnetic field. Such a field can alter the spin alignments and so change the interference pattern. Additional information and further tests of the theory are obtained as a result. Some unpublished theoretical

work of Li indicates that in a very powerful field the type of ordering may be completely changed.

5. **Superexchange.** — The evidence from neutron diffraction shows very clearly that in the face-centered lattices, the coupling of next-to-nearest spins is actually more important than that between those which are immediate neighbors. It is generally agreed that in substances like MnO, the coupling between the spins of Mn atoms, with the possible exception of nearest neighbors, is via excited states, with the O atom playing the role of an intermediary. Such a process, which was first proposed by Kramers [11], is commonly called superexchange, although the term "indirect exchange" would perhaps be more appropriate. Now the shortest path via an O atom between two Mn atoms which are nearest neighbors is via two segments which make a right angle at the O atom, whereas that between two Mn atoms which are next-to-nearest neighbors is a straight line piercing an O atom, as reference to figure 3 will show. In figure 3, the positions of the O atoms are not shown, but they alternate with the Mn atoms, and so occupy all the unmarked line-interactions. The inordinate importance of the coupling between next-to-nearest neighbors must mean that somehow the interaction between Mn atoms is stronger when the bonds joining them to the intervening atom are collinear, as in Mn-O-Mn, rather than at right angles, as in Mn—O (with a second Mn bonded vertically above the O), even though in the latter structure the separation of the two Mn atoms is smaller in the ratio $\frac{1}{\sqrt{2}}$. The problem is to show that collinearity accentuates superexchange, and makes up for the handicap in distance. Anderson [12] has shown mathematically, in another paper from that quoted earlier, that this is indeed the case. His calculation has contributed materially to the understanding of the mechanism by which superexchange works.

We will first outline his theory descriptively, and reserve mathematical details for section 6. The model which is used is in its simplest form a four electron one. The ground state of this system is taken as follows : one electron on an Mn atom in a state say d_1, one electron an a state, denoted by d_2 of an Mn atom which is a next-to-nearest neighbor of the atom containing d_1, and two electrons in identical p orbits of the O atom which have the axis of the p dumb-bell coincident with the Mn-Mn axis. The excited state is one in which one electron has gone over from the O atom to one of the Mn atoms, as shown in the following sketch.



d_1, d_1' p d_2

Mn^{+} O^{-} Mn^{++}

excited state

The calculation is essentially a determination of the perturbation or " contamination " of the ground state by the admixture of a certain amount of the excited state. The computation shows that when allowance is made for this effect, the energy of the ground state depends on the relative alignment of the spins of the states d_1, d_1' provided in the excited state, the exchange integral is appreciable between electrons p and d_2, and provided also the energy is different in the excited state when the spins of electrons d_1, d_1' are parallel than when they are antiparallel.

This result is probably clearest when displayed as a formula. Let ψ_p, ψ_{d_1}, etc., denote wave functions whose significance is indicated by the sketch. Let ρ and J denote respectively the one-electron " hopping " (or " resonance ") and two-electron " exchange " integrals

$$\rho = \int \psi_{d_1}(x, y, z)\, H \psi_p(x, y, z)\, \mathrm{d}v. \tag{22}$$

$$J = \iint \psi_{d_2}(x_1, y_1, z_1)\, \psi_p(x_2, y_2, z_2)\, H \psi_{d_2}(x_2, y_2, z_2) \times \psi_p(x_1, y_1, z_1)\, \mathrm{d}v_1\, \mathrm{d}v_2,$$

where H is the Hamiltonian function, already supposed integrated over all coordinates other than those involved in the integral. Then the perturbation calculation shows that the disturbing influence of the excited state gives a coupling

$$A\, \mathbf{S}_{d_1} \mathbf{S}_{d_2} \qquad \text{with} \quad A = \left[\frac{1}{h^2 \nu^2_{\rightarrow\rightarrow}} - \frac{1}{h^2 \nu^2_{\rightarrow\leftarrow}} \right] \mathrm{e}^2 J. \tag{23}$$

Here $h\nu_{\rightarrow\rightarrow}$ denotes the promotion energy in taking the electron from the p configuration to the state $(d_1, d_1')^3$ in which the spins of d_1 and d_1' are parallel, and $h\nu_{\rightarrow\leftarrow}$ denotes a similar promotion energy to a state $(d_1, d_1')^2$ in which instead these spins are antiparallel.

At this stage, one is tempted to ask why this rather recondite effect favors next-to-nearest rater than nearest neighbors. The answer is that the p dumb-bell which is left with a free spin because of the transfer of an electron to an Mn atom is one which overlaps the Mn atom which is diametrically opposite from the first Mn atom. One could, of course, in principle, imagine the second Mn atom as one which is a nearest neighbor of the first one. Such an atom is indicated by the cross above the diagram. However, the interaction will then be much smaller, because the dumb-bell shaped p wave functions have most of their charge distribution concentrated along the axis of the dumb-bell, and so do not overlap appreciably any atom reached by a bond at right angles. Actually some superexchange between nearest neighbors, weaker than that between next-to-nearest one, may result from hybridization of $2s$ and $2p$ wave functions, which gives some overlapping in all directions, and from

perturbations by excited states in which an electron is raised to a 3 quantum orbit of O rather than transferred to an Mn atom. However, the high promotional energy to the 3 quantum states presumably makes the latter effect weak. Of course there are other $2p$ orbitals on the O atom which point in other directions than those we considered, but their electrons are unaffected by the particular transfer we are considering, and so remain paired, and thus incapable of excerting any aligning influences. The gist of Anderson's model is that the removal of one member of an electron pair in a given p state to an Mn atom at one end of the dumb-bell leaves a spin which is free to couple with the Mn atom at the other end of the dumb-bell. It gives a very clear-cut reason why the coupling between next to-nearest neighbors should be so abnormally important.

One point should be particularly noted. The superexchange effect will not exist unless the two frequency denominators $h\nu_{\succ\succ}$ and $h\nu_{\succ\prec}$ entering in (23) are different. This point is not brought out in Kramers paper, and means that in the case that $|h\nu_{\succ\succ} - h\nu_{\prec\succ}| \ll |h\nu_{\prec\succ}|$ superexchange is an extra order higher than one would gather from reading his paper.

We have assumed that an electron is transferred from the O atom to Mn atom 1 in the sketch. It is, of course, equally reasonable that it be transferred to atom 2. This possibility has the effect of making the coupling coefficient actually twice as large as given in (23).

The question now arises as to whether (23) gives superexchange of a reasonable order of magnitude. It does. The observed amount of superexchange, $A \sim 10\ \text{cm}^{-1}$, can, for instance, be obtained by assuming,

$$h\nu_{\succ\succ} \sim |h\nu_{\succ\succ} - h\nu_{\succ\prec}| \sim 10^4, \qquad e \sim J \sim 10^3\ \text{cm}^{-1}.$$

Especially remarkable is the prediction of the theory as regards sign. At first glance, the fact that the triplet state of a two-electron atomic system is lower than the singlet seems to demand that always $|h\nu_{\succ\succ}| \ll h\nu_{\succ\prec}|$ in (23). Actually, however, the Mn atom has five rather than one d electron before the supernumerary electron is transferred from the O atom to it. The state of lowest energy for d^5 is a quintet (^5S), while that for d^3 is a quartet (^4D). As a result, when an extra electron is shifted to it, the lowest energy will be achieved when the spin of this electron is antiparallel to the original spin of Mn. Hence if we select one original electron of Mn and the added electron as a typical pair as is done in our skeleton perturbation calculation, we may expect the energy to be lower when their spins are antiparallel rather than parallel. This conclusion also holds, if instead of being Mn, the paramagnetic ion is any one having its original d shell half or more complete. On the other hand, if the d shell of the paramagnetic ion is less than half complete, the energy should be lowest when the spin of the added electron is parallel to that of the original electrons. Thus for compounds having paramagnetic ions with d shells less than half complete, one should expect the factor $\left[\frac{1}{h^2\nu^2_{\succ\prec}} - \frac{1}{h^2\nu^2_{\succ\prec}}\right]$ in (23) and hence the superexchange coupling to have opposite sign behavior than obtains when the d shell is half or more complete. This prediction is in striking accord with experiment. CrTe, whose paramagnetic constituant is the Cr^{++} ion in the d^4 configuration is known to be ferromagnetic. Granted that CrTe is ferromagnetic, the theory predicts that MnTe should be antiferromagnetic, as is indeed observed experimentally. Also MnO, FeO, CoO, NiO, which presumably should behave like MnTe, are all found to be antiferromagnetic (No data are available on CrO). Furthermore VCl_2 and $CrCl_2$ are ferromagnetic, while $MnCl_2$ and $FeCl_2$ are antiferromagnetic. --- another confirmation of the theory. (The Te and Cl atoms have respectively $5p$ and $3p$ rather than $2p$ orbital like O, but this difference has no bearing on directional properties).

The fact that actually MnTe or MnO is antiferromagnetic, and CrTe ferromagnetic, rather than vice versa, shows that the exchange integral J involved in (23) is negative, i.e. that the Te-Mn or O-Mn exchange coupling effects are antiferromagnetic. This behavior is reasonable, for normally chemical bonds favor closed electron pairs.

Another interesting consequence of the theory is that as the electronegativity of the anion decreases, there should be a decrease in the ionic character of the material, and hence a larger integral ρ in (22) and (23), as it becomes easier to transfer an electron to the paramagnetic cation. The superexchange is then correspondingly increased. If the interactions between nearest neighbors are caused mainly by ordinary exchange, and those between next-to-nearest ones by superexchange, the ratio $\frac{\alpha}{\gamma}$ should increase with decreasing electronegativity. Hence the ratio $\frac{\theta}{T_C}$ should increase or decrease when the electronegativity decreases, according as the left or right side of figure 2 is applicable, i. e. according as the ordering is of the first or second kind. Actually $\frac{\theta}{T_C}$ decreases, since MnO, MnS, MnSe, a sequence decreasingly electronegative, have respectively $\frac{\theta}{T_C} = 5.0,\ 3.2,\ 3.0$. Hence even without the data on neutron diffraction, there is indirect evidence that the ordering is of the second kind.

6. **Derivation of Equation** (23). — The present section is concerned with the quantum-mechanica

proof of (23), and may be omitted by readers not interested in mathematical details. Anderson derives (23) essentially by Serber's [13] extension of the Dirac vector model to include several configurations, a method of calculation which Anderson rediscovered independently. In order to lend variety we give another derivation, which is less elegant, but somewhat more straightforward than that with the vector model, but not basically very different.

Let us commence by regarding the two orbitals of p^2 as distinct rather than identical, and denote them by p and p'. Let $\psi^3[(d_1, d_2)^3 (p, p')^1]$ denote a wave function in which the resultant spin of the electrons in the d_1 and d_2 states is unity, and that of the electrons in p and p' is zero, with corresponding interpretations in other cases. The superscript attached to ψ denotes the multiplicity for the four-electron system. The physical significance of the d_1, d_2, and p (or p') states is as indicated in the sketch in section 5. All wave functions are to be supposed antisymmetrized in spin + orbit, so that the requirements of the Pauli principle are satisfied. If we classify the wave functions in accordance with the alignments of the spins in the pairs d_1, p and d_2, p', rather d_1, d_2 and p, p' we find that the two systems are related as follows :

$$\left.\begin{aligned}\psi^1[(p, p')^1(d_1, d_2)^1] &= \sqrt{\tfrac{3}{4}}\,\varepsilon_1\psi^1[(p, d_1)^3(p', d_2)^3] \\ &\quad + \tfrac{1}{2}\,\varepsilon_2\psi^1[(p, d_1)^1(p, d_2)^1], \\ \psi^3[(p, p')^1(d_1, d_2)^3] &= \tfrac{1}{2}\,\varepsilon_3\{\psi^3[(p, d_1)^1(p', d_2)^3] \\ &\quad \psi^3[(p, d_1)^3(p', d_2)^1]\} \\ &\quad + \sqrt{\tfrac{1}{2}}\,\varepsilon_4\psi^3[(p, d'_1)^3(p', d_2)^3].\end{aligned}\right\} \qquad (24)$$

Here $\varepsilon_1, \ldots, \varepsilon_4$ are possible phase factors of modulus unity, of no interest for us. These results can be obtained by rules given by the chemists [14] for expressing wave functions appropriate to one bond system in terms of another bond system, or more simply by inspection by the following procedure. The linear combinations must be such that the mean or expectation values of the various scalar products of spins have values appropriate to the different types of coupling involved in the left and sides of (24). These average values, which we denote by brackets of the form $< >$, are as follows

$$\mathbf{s}_p \cdot \mathbf{s}_{d_1} > [(p, d_1)^1(p', d_2)^{1,3}] = -\frac{3}{4},$$

$$\mathbf{s}_p \cdot \mathbf{s}_{d_1} > [(p, d_1)^3(p', d_2)^{1,3}] = \frac{1}{4},$$

$$\mathbf{s}_p \cdot \mathbf{s}_{d_1} \quad [(p, p')^1(d_1, d_2)^{1,3}] = 0, \qquad \ldots.$$

inasmuch as the characteristic values of $-\frac{1}{2}[1 + 4\mathbf{s}_i \cdot \mathbf{s}_j]$ are respectively $+1$ and -1 for singlets and triplets, and inasmuch as $\mathbf{s}_i \cdot \mathbf{s}_j$ vanishes on the average if i belongs to a pair of which the resultant spin is zero and of which j is not a member. Except for phase, the coefficients in (24) are uniquely determined by the requirement that the mean values furnished by the left and right sides be compatible.

Consider now the interaction of the ground state with excited ones represented by the following wave functions :

$$\psi_a^{1,3} = \psi^{1,3}[(d_1, d'_1)^3(p', d_2)^3], \qquad \psi_b = \psi^1[(d_1, d'_1)^1(p', d)^1].$$
$$\psi_c = \psi^3[(d_1, d'_1)^1(p', d_2)^3], \qquad \psi_d = \psi^3[(d_1, d'_1)^3(p, d_2)^1].$$

The effect of this interaction is to introduce off-diagonal matrix elements corresponding to the transfer of an electron from the p to the $d'_1\,s$ state. The non-varishing elements of this character are

$$\left.\begin{aligned}&H(g^1; a^1) = \sqrt{\tfrac{3}{4}}\,\rho, \qquad H(g^1 ; b) = \tfrac{1}{2}\,\rho, \\ &H(g^3; a^3) = \sqrt{\tfrac{1}{2}}\,\rho. \qquad H(g^3; c) = H(g^3 ; d) = \tfrac{1}{2}\,\rho,\end{aligned}\right\} \qquad (25)$$

where ρ is defined as in (22) and where g^1, g^3 are abbreviations for the states corresponding to (24). The result (25) follows from (24) when it is remembered that only states and pairs of like multiplicity can combine. (We assume all wave functions orthogonal.) There can be no question of coefficients other than unity resulting from antisymmetrization, for one-electron matrix elements are unaffected by antisymmetrization, or quantization of the spin, provided the same system of representation is used for the initial and final states. One can, of course, also obtain (25) without relying on (24) by using the Slater determinants appropriate to the various states; such a procedure, however, involves somewhat more labor.

The standard formula for the second order perturbation in energy caused by off-diagonal matrix elements is

$$\Delta E_g = -\sum_{i=a,b,c,d} \frac{|H(g; i)|^2}{h\nu(i; g)}. \qquad (26)$$

We include in the unperturbed energy the exchange energy of the d_1, d'_1 and p', d_2 pairs in the upper state. Since we suppose the direct exchange between d_1 and d_2 to be negligible, any exchange energy in the ground level affects all frequency denominators alike, and is of no particular interest for our purpose. Thus the frequency denominators are

$$h\nu(a^1; g^1) = h\nu(a^3; g^3) = h\nu_{\rightarrow\rightarrow} - J,$$
$$h\nu(b; g^1) = h\nu_{\rightarrow\leftarrow} + J, \qquad h\nu(c; g^3) = h\nu_{\rightarrow\leftarrow} - J,$$
$$h\nu(d; g^3) = h\nu_{\rightarrow\rightarrow} + J.$$

where J and $h\nu_{\rightarrow\rightarrow}$, $h\nu_{\rightarrow\leftarrow}$ are defined as in connection with Equations (22) (with p replaced by p') and (23).

Explicitly (26) becomes

$$\left.\begin{aligned}\Delta E_g^1 &= -\frac{1}{4}\rho^2\left[\frac{3}{h\nu_{\rightarrow\leftarrow}-J}+\frac{1}{h\nu_{\rightarrow\leftarrow}+J}\right]\\ \Delta E_g^3 &= -\frac{1}{4}\rho^2\left[\frac{3}{h\nu_{\rightarrow\rightarrow}-J}+\frac{1}{h\nu_{\rightarrow\leftarrow}-J}\right.\\ &\qquad\left.+\frac{1}{h\nu_{\rightarrow\rightarrow}+J}\right].\end{aligned}\right\} \quad (27)$$

If we regard $\frac{J}{h\nu}$ as a small quantity, and expand (27) through lienar terms in J, we find that (27) is equivalent to

$$\Delta E_g \equiv \text{const.} + \frac{1}{2}A\,\mathbf{s}_{d_1}\mathbf{s}_{d_2} \quad (28)$$

where the constant is independent of spin alignment and A is defined as in (23). We have been able to write (28) in the form of a scalar product by utilizing the fact that the characteristic values of $\mathbf{s}_{d_1}\mathbf{s}_{d_2}$ for singlet and triplet are respectively $-\frac{1}{4}$ and $+\frac{3}{4}$.

The result (28) agrees with that (23) quoted in section 5 except that (23) does not contain the factor $\frac{1}{2}$. The extra factor 2 in (23) as compared with (28) stems from the fact that actually the orbits in the configuration p^2 are identical rather than non-equivalent as assumed in the present section. In accordance with a well-known feature of quantum mechanics, the matrix elements emanating from a pair of electrons in identical orbits are increased by $\sqrt{2}$ as compared with what they would be for a one-electron system.

It may happen that the states d_1, d'_1 are identical. Then the $(d_1, d'_1)^3$ state is not allowed by the Pauli principle, and Equations (23) is modified as follows : the term involving the frequency denominator $h\nu_{\rightarrow\rightarrow}$ is to be removed entirely, and ρ^2 is replaced by $2\rho^2$. The extra factor 2 occurs for reasons similar to those explained in the preceding paragraph.

The reader is referred to the appendices of Anderson's paper for consideration of the effect of two-electron integrals involving simultaneous exchange and transfer of an electron from O to Mn, and for detailed justification of the extra factor 2 when orbits become identical. Also he shows that when the spins of the Mn^{++} ions are greater than $\frac{1}{2}$, the result (23) still holds if one interprets s_{d_1} and s_{d_2} as the total spins of the corresponding cations, indicated by use of capital S in (23).

7. Other Repercussions of Excited States in Ferromagnetism and Antiferromagnetism. — At this point we shall digress briefly to emphasize the fact that there are many other phenomena in magnetism, besides the superexchange which we have just discussed, in which perturbations by excited states play an indispensable role.

A particularly important example of the repercussion of excited states on the ground level is in the generation of "anisotropic exchange". The ordinary Heisenberg exchange potential $-\frac{1}{2}J_{12}[1+4\mathbf{s}_1\mathbf{s}_2]$ is isotropic, and so incapable of giving any explanation of anisotropy, remanence, hysteresis, etc. Instead, an anisotropic interaction must be introduced. The simplest example of such an interaction, and the only one possible if the atomic spin is $\frac{1}{2}$, is that of dipolar structure

$$D(s_{x_1}s_{x_2}+s_{y_1}s_{y_2}-2s_{z_1}s_{z_2}). \quad (29)$$

This is the only possible type of anisotropic coupling if the atomic spin is $\frac{1}{2}$; if it is 1 or greater, there can also be terms of quadrupolar structure. In [29] we have assumed that the z axis is that joining atoms 1 and 2. Magnetic coupling between spins gives a value $\frac{g^2\beta^2}{r_{12}^3}$ for the constant D, but it is well known that such a value of D is far too small to be compatible with the observed amount of anistropy, magnetostriction, etc. As we emphasized some time ago in another paper [15], the necessary magnitude of D may result from what we called the interplay between spin-orbit interaction and orbital valence. This mechanism is essentially a manifestation of the perturbing influence of excited states.

The following, relatively simple, model suffices to show that perturbations by upper states can generate a nonvanishing D in (29). Suppose that we have two atoms 1 and 2, each with spin $\frac{1}{2}$, whose ground states are denoted by g_1 and g_2 and which are only isotropically coupled in the absence of spin-orbit interaction. Introduce as a perturbation the spin-orbit coupling $A\mathbf{l}_1\mathbf{s}_1$ for atome 1, which because of the quenching of orbital angular momentum in solids, consists solely of non-diagonal elements joining g_1 with various excited orbital states which we denote by i_1. We shall omit the details of the perturbation calculation, which in many ways is similar to that given in the preceding section, but differs in that the perturbation is caused by intra-atomic spin-orbit interaction rather than inter-atomic electron transfer. The computation shows that this perturbing spin-orbit interaction makes the constant D acquire the value

$$D = +\frac{1}{3}\Sigma_{i_1}J_{i_1g_2}\left[\frac{\left\{\begin{aligned}&|Al_z(g_1;i_1)|^2-\frac{1}{2}|Al_x(g_1;i_1)|^2\\ &\qquad-\frac{1}{2}|Al_y(g_1;i_1)|^2\end{aligned}\right\}}{h^2\nu(i_1;g_1)^2}\right] \quad (30)$$

where $J_{i_1g_2}$ is the inter-atomic exchange integral connecting states i_1 and g_2 (i.e. similar to the exchange integral given after (22) except that i_1, g_2 replace p, d_2). At first sight it may seem that

the symmetry in cubic crystals requires that the bracketed factor in (30) should vanish. Actually, however, the upper states may be degenerate, and the cubic symmetry is achieved only on averaging over these states. When we focus our attention on coupling to a particular neighbor 2, we so to speak, weight these states unevenly. In other words, one of them may have a wave function which projects preferentially in the direction of atom 2 and so has a particularly large value of $J_{i_1 g_2}$, and at the same time because of the anisotropic character of this state, the off-diagonal matrix elements $l_z(g_1; i_1)$, $l_x(g_1; i_1)$ of the different spatial components of orbital angular momentum can differ in magnitude. So the expression (30) in general does not vanish even if the symmetry is cubic.

Dr Kittel points out that (30) predicts that the constant D should be of the order $J(g - 2)^2$, where J is the exchange integral. As a result, D should be about 5 or 10 cm^{-1}.

8. **Conclusion**. — In the present paper we have shown that relatively simple mathematical models are capable of explaning many of the salient facts of antiferromagnetism. The remarkable thing is that such idealized and over-simplified descriptions work as well as they do. In the first place, the calculations utilize a procedure more or less equivalent to the " first approximation " of the Heisenberg theory, in which the taking of mean values essentially replaces the vector product $\mathbf{S}_i\mathbf{S}_j$ by $S_{z_i}S_{z_j}$. This step is tant amount to using the Ising model, which overlooks much of the three-dimensional character of magnetic phenomena. Also, even the solution for the simplified model is not an accurate one. The accurate methods of Onsager, etc., for the Ising model have unfortunately so far been developed only for one- and two-dimensional cases, but here they lead to conclusions quite different from those obtained by the molecular field approximation. For instance, an analysis of the two-dimensional triangular plane grating by Wannier [16] with the rigorous Onsager procedure shows that it is not antiferromagnetic, whereas approximations similar to those which we have used would indicate that it is.

There are many phenomena connected with antiferromagnetism which are at present more or less of a mystery. One of them is why antiferromagnetic media display remanence. Another point imperfectly understood is why in some cases the microwave resonance lines become so widened below the Curie point as to be almost unobservable [7]. Presumably this behavior implies a high energy of anisotropy, in line with the conclusion reached at the end of section 3 from a study of the ratio of the susceptibility at $T = 0$ and $T = T_c$.

In the preparation of the present paper, the writer is much indebted to Drs P. Anderson, C. Kittel, C. G. Shull, and E. O. Wollan.

Remarque de M. D. Polder. — I should like to make a short remark on the sign of the super exchange between magnetic ions having fewer than 5 electrons in the *d*-shell. According to Anderson's picture the sign should be positive in these cases. As far as I have seen Anderson does not take into account the fact that there are 5 different *d*-orbits available for the *d*-electrons in the magnetic ions. If one does take into account the difference between these orbits and also investigates the influence of the crystal electric field on the distribution of the electrons over these orbits, one finds that a negative super exchange is also possible for the ions with fewer than 5 electrons. This is in agreement with the experimental observations of Dr Van Santen in his work on the " manganites ". If our considerations are correct, it follows that, generally speaking, for the non-metallic magnetic substances, antiferromagnetism is a much more common phenomenon than ferromagnetism.

Remarque de M. J. Goldman. — The day before I left the United States, I received a communication from Dr Shull in which he described his most recent results. He has examined, by means of neutron diffraction, the magnetic state of metallic chromium and α-Mn and also Fe_3O_4. In the case of Mn, he has found a short range magnetic order showing up in the diffuse scattering, very much like the room temperature scattering of MnO described by Professor Van Vleck. In Fe_3O_4, he has confirmed Néel's theory of ferrimagnetism in these substances as described previously at this meeting.

REFERENCES.

[1] NÉEL L. — *Ann. Physique*, 1932, **17**, 64, and 1936, **5**, 256.
[2] WEISS P. R. — *Phys. Rev.*, 1948, **74**, 1493.
[3] NÉEL L. — *Ann. Physique*, 1948, **3**, 137.
[4] BIZETTE H. — *Ann. Physique*, 1946, **1**, 295.
[5] SERRES A. — *Ann. Physique*, 1932, **17**, 53. — CHEVALLIER R. — *Ibid.*, 1943, **18**, 257. — ENDO K. — *Sci. Rep. Tohôku Imp. Univ.*, 1937, **25**, 879 (data on Fe_2O_3).
[6] ANDERSON P. — *Phys. Rev.* In press.
[7] BITTER F. — *Phys. Rev.*, 1937, **54**, 79.
[8] VAN VLECK J. H. — *J. Chem. Phys.*, 1941, **9**, 85.
[9] SHULL C. G. and SMART J. S. — *Phys. Rev.*, 1949, **76**, 1256 (preliminary account only).
[10] HALPERN O. and JOHNSON M. H. — *Phys. Rev.*, 1939, **55**, 898.
[11] KRAMERS H. A. — *Physica*, 1934, **1**, 182.
[12] ANDERSON P. — *Phys. Rev.*, 1950, July 15.
[13] SERBER R. — *Phys. Rev.*, 1934, **45**, 461.
[14] PAULING L. — *J. Chem. Phys.*, 1933, **1**, 280.
[15] VAN VLECK J. H. — *Phys. Rev.*, 1937, **52**, 1178.
[16] WANNIER G. H. — *Phys. Rev.*, 1950, July 1.
[17] TROUSON E. P., BLEIL D. F. and MAXWELL L. R. — *Bull. of the Amer. Phys. Soc.*, 1950, **25**, No. **3**, 35.

QUELQUES REMARQUES SUR L'ANTIFERROMAGNÉTISME A BASSES TEMPÉRATURES

Par C. J. GORTER,
Leyde.

Sommaire. — On fait quelques remarques sur l'histoire de la découverte de l'antiferromagnétisme et sur les propriétés à très basses températures des substances, qui sont normalement paramagnétiques. En dessous d'une température caractéristique bien définie les propriétés antiferromagnétiques apparaissent. On y trouve des angles de pertes considérables et une faible hystérèse, qui, d'ailleurs, donne l'impression d'être un phénomène assez secondaire.

En 1925 Woltjer et Kamerlingh Onnes ont découvert l'existence d'une forte anomalie cryomagnétique dans quelques chlorures anhydres du groupe du fer. En 1939 De Haas et Schultz ont fait une étude plus ample et plus détaillée de cette anomalie qui fut d'ailleurs explorée encore par quelques autres auteurs.

Il existe une température caractéristique bien définie (ou bien un intervalle étroit de températures), au-dessus de laquelle la susceptibilité magnétique est normale et obéit à peu près à la loi de Curie-Weiss, tandis qu'au-dessous de celle-ci la susceptibilité est variable avec le champ magnétique et très peu variable avec la température, alors qu'on y trouve souvent une très faible hystérèse. Généralement l'anomalie est plus prononcée dans un champ magnétique faible que dans un champ fort. Dans Cl_3Cr et quelques autres substances on trouve quelque ressemblance avec le ferromagnétisme dans des substances magnétiquement dures, mais dans Cl_2Co et Fe_2Mn et plusieurs autres substances on trouve un maximum prononcé de la susceptibilité à la température caractéristique au-dessous de laquelle la susceptibilité augmente comme

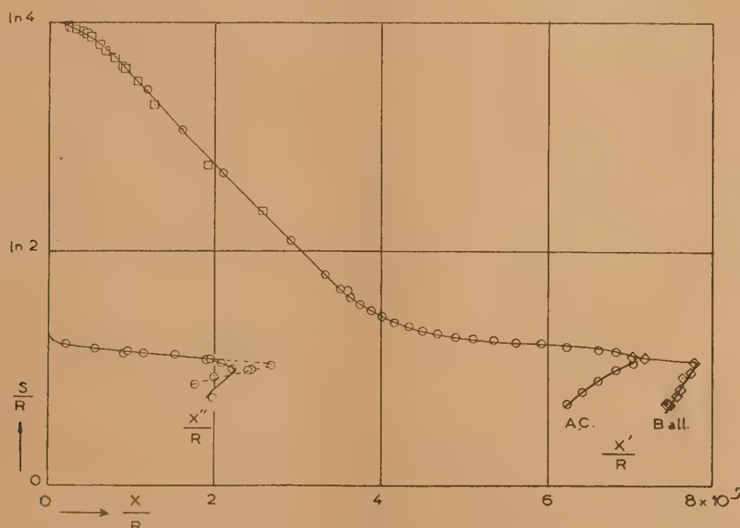


Fig. 1. — La susceptibilité χ' à 225 Hz et observée par un galvanomètre balistique et le coefficient d'absorption χ'' à 225 Hz, en fonction de l'entropie S dans le $(SO_4)_2CrK + 12H_2O$.

fonction du champ; et actuellement on considère ces anomalies comme dues à l'antiferromagnétisme. Dans le dernier groupe de substances on trouve une hystérèse thermomagnétique prononcée. Schubnikov et ses collaborateurs ont trouvé des maxima prononcés de la chaleur spécifique dans le voisinage immédiat des températures caractéristiques de quelques-unes de ces substances.

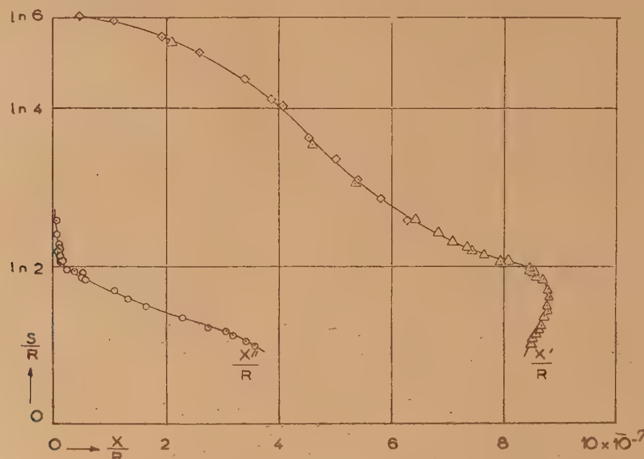


Fig. 2. — La susceptibilité χ' et le coefficient d'absorption χ'' à 225 Hz, en fonction de l'entropie S dans le $(SO_4)_2FeNH_4 + 12H_2O$.

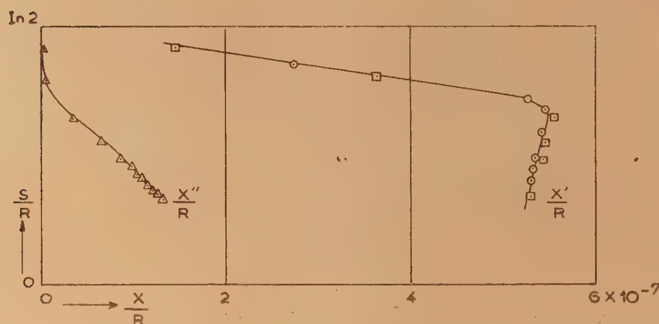


Fig. 3. — La susceptibilité χ' et le coefficient d'absorption χ'' à 225 Hz, en fonction de l'entropie S dans le $(SO_4)_2CuK_2 + 6H_2O$.

Récemment Bijl a trouvé une augmentation considérable de la fréquence de résonance paramagnétique en dessous de la température caractéristique du Cl_3Cr, qui pourrait devenir une source importante d'information sur ces anomalies.

En 1937, Kürti, Laîné et Simon ont observé que quelques substances paramagnétiques normales présentent des anomalies similaires si on les refroidit par la méthode de désaimantation adiabatique.

A Leyde Steenland et De Klerk ont spécialement étudié le $(SO_4)_2CrK + 12H_2O$, le $(SO_4)_2FeNH_4 + 12H_2O$, le $(SO_4)_2Mn(NH_4)_2 + 6H_2O$ et le $(SO_4)_2CuK_2 + 6H_2O$. Toutes ces substances ont des températures caractéristiques bien définies qui se trouvent respectivement à 0.004° K, 0.03° K, 0.12° K et 0.04° K. Un alun de chrome dilué avec 22 ions d'aluminium sur chaque ion de chrome n'a pas d'anomalie au dessus de 0.0015° K.

On n'a trouvé qu'une très faible hystérèse dans les sulfates doubles de manganèse et de cuivre. L'hystérèse dans les aluns de chrome et de fer a été étudiée en détail. Les rémanences sont de l'ordre de 10^{-4} du moment de saturation, mais si l'on applique la correction importante pour le champ démagnétisant

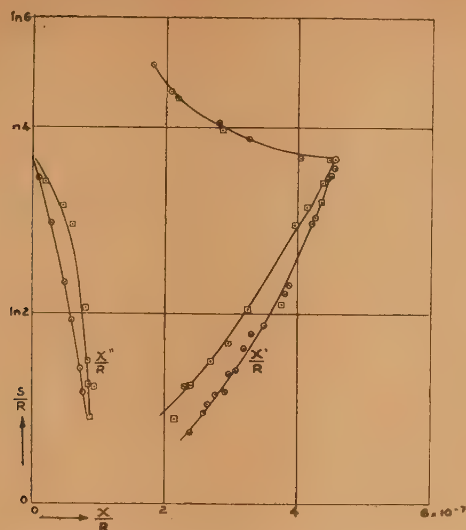


Fig. 4. — La susceptibilité χ' et le coefficient d'absorption χ'' en fonction de l'entropie S dans le $(SO_4)_2Mn(NH_4)_2 + 6H_2O$.
⊙ à 225 Hz, ⊡ à 525 Hz.

Fig. 5 — Courbes d'hystérèse dans le $(SO_4)_2CrK + 12H_2O$ pour quelques valeurs de l'entropie S. Le quatrième diagramme a comme abscisse, non pas le champ H, mais le champ extérieur H_e.

la rémanence devient de l'ordre de 10^{-2} de la saturation. Quand on abaisse la température les rémanences se placent sur une courbe qui se reproduit si bien qu'on peut employer la rémanence comme paramètre thermométrique, mais si l'on compare des échantillons différents on trouve des rémanences bien diverses. Parfois des temps de relaxation de l'ordre du temps d'oscillation du galvanomètre balistique semblent causer des erreurs dans les courbes de magnétisation.

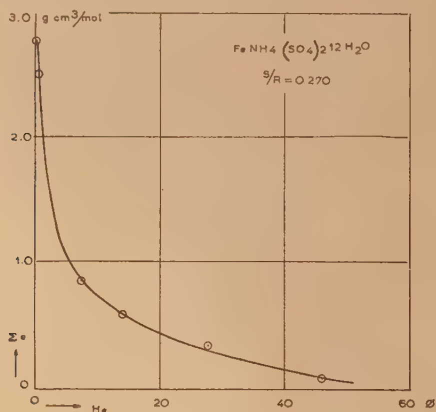


Fig. 6. — La rémanence Σ_c dans le $(SO_4)_2FeNH_4 + 12H_2O$ avec un champ de 4.31 Œ en fonction d'un champ superposé H_c. Les mesures se rapportent à la plus petite valeur obtenue pour l'entropie.

Dans toutes les substances on a étudié la susceptibilité χ' et le coefficient d'absorption χ'' à des fréquences de l'acoustique. Ce coefficient ne devient pas tout-à-fait nul à la température caractéristique des aluns, mais reste observable à des températures nettement plus hautes. L'angle de perte $\frac{\chi''}{\chi'}$ ne prend des valeurs considérables que dans le sulfate double de manganèse. Dans cette substance, on trouve une forte dispersion avec un temps de relaxation de l'ordre de 0.0005 s.

Quand on étudie les substances dans un champ croissant on trouve que les propriétés anomales disparaissent bientôt.

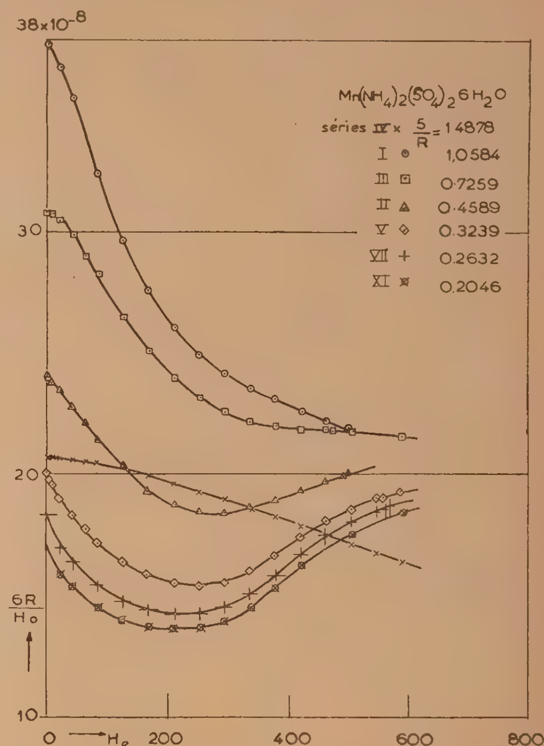


Fig. 7. — Le moment magnétique σ dans le $(SO_4)_2Mn(NH_4)_2 + 6H_2O$ divisé par le champ H_c en fonction de ce même champ H_c pour diverses valeurs de l'entropie S.

Pour résumer on peut constater que la rémanence et l'hystérèse donnent l'impression d'être des phénomènes d'un caractère assez secondaire et accidentel et qu'une étude plus approfondie de la dispersion et de l'absorption dans une gamme de fréquences plus ample pourrait ouvrir des perspectives nouvelles.

SUR LA RÉSISTANCE ÉLECTRIQUE DE QUELQUES MÉTAUX FERROMAGNÉTIQUES SOUS L'INFLUENCE D'UN CHAMP MAGNÉTIQUE A BASSES TEMPÉRATURES

Par C. J. GORTER,
Leyde.

Sommaire. — Aperçu provisoire des recherches de M. Smit sur les résistances électriques d'une série d'alliages ferromagnétiques dans un champ magnétique. L'influence de l'orientation du champ par rapport au courant augmente considérablement aux basses températures et atteint quelques dizaines pour cent dans certains alliages aux températures de l'hydrogène liquide. Dans les métaux purs, par contre, cette influence reste plus petite et l'on y retrouve l'augmentation magnétique normale de la résistance, où cependant le rôle du champ *H* semble être joué par l'induction magnétique *B*.

Sur l'initiative du Dr J. L. Snœk, M. J. Smit du Laboratoire de Recherches Scientifiques des Usines Philips, a étudié dans le Laboratoire Kamerlingh Onnes les résistances d'une série de tiges polycristallines ferromagnétiques en fonction d'un champ magnétique. Il s'agissait d'une série d'alliages nickel-fer, nickel-cobalt et nickel-cuivre, du nickel pur et du fer pur dont les résistances furent mesurées entre la température ambiante et les températures de l'hydrogène liquide dans les champs magnétiques jusqu'à 22 kilo-œrsted. Dans la présente note nous rapporterons sur quelques résultats obtenus récemment par M. Smit.

On sait que la résistance des métaux ferromagnétiques monte d'abord rapidement sous l'influence d'un champ magnétique parallèle au courant, mais que, quand la saturation magnétique est atteinte, l'augmentation passe à une descente lente et linéaire.

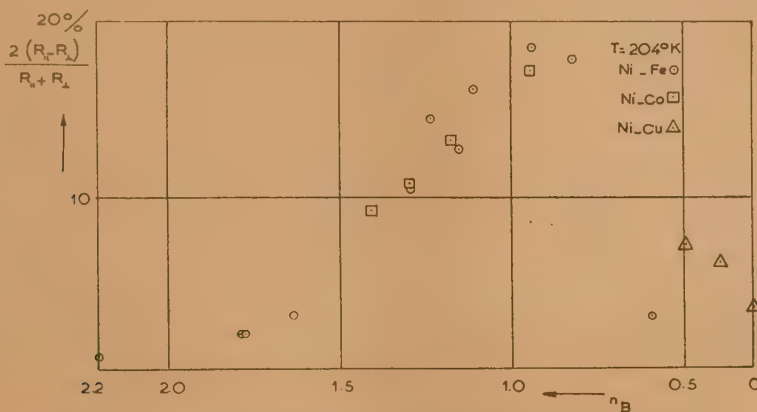


Fig. 1. — La différence relative des résistances dans un champ fort parallèle ($R_{\parallel}$) et dans un champ fort perpendiculaire ($R_{\perp}$) en fonction du nombre de magnétons de Bohr par atome.

Sous l'influence d'un champ magnétique perpendiculaire, au contraire, la résistance diminue assez rapidement pour aboutir à une descente avec une inclinaison égale à celle trouvée dans les champs parallèles.

Les résultats obtenus pour les alliages sont assez différents de ceux trouvés pour les métaux. Dans les alliages l'inclinaison $\frac{dR}{dH}$ de la descente dans les champs forts mentionnée, disparaît aux très basses températures, à l'exception de l'alliage $Ni_{42}Fe_{58}$. Cette disparition est sans doute due au fait qu'aux températures très basses la saturation absolue est à peu près réalisée. L'ancienne observation de Hegg que la saturation absolue ne s'obtient

que difficilement dans les nickel-fer de cette teneur et l'exception trouvée dans la présente recherche, indiquent peut-être que la tendance des spins du fer de s'orienter anti-parallèlement dans un réseau cubique à faces centrées, excerce une influence sur l'orientation des spins même dans ces nickel-fer.

Dans la figure on donne la différence relative $2\frac{(R_{\parallel}-R_{\perp})}{(R_{\parallel}+R_{\perp})}$ des résistances dans un champ fort parallèle et dans un champ fort perpendiculaire en fonction du nombre de magnétons de Bohr par atome. Comme Snœk l'avait déjà fait remarquer cette différence relative a un maximum dans la région où le nombre de magnétons de Bohr par atome est égal à un. En outre, on distingue un minimum secondaire curieux dans l'alliage $Ni_{76}Fe_{24}$ qu'on pourrait attribuer à l'établissement d'une surstructure dans cet alliage.

Tandis que dans les alliages $(R_{\parallel}-R_{\perp})$ est à peu près indépendante de la température cette différence diminue considérablement dans les métaux purs quand la température s'abaisse. Dans ces derniers métaux c'est plutôt la différence relative $2\frac{(R_{\parallel}-R_{\perp})}{(R_{\parallel}+R_{\perp})}$ qui reste à peu près constante.

En outre aux basses températures on observe dans les métaux purs une augmentation de la résistance qui est plus forte dans un champ perpendiculaire que dans un champ parallèle et qui semble bien analogue à celle qu'on trouve dans les métaux non-ferromagnétiques. Inspiré par le diagramme bien connu de Kohler dans lequel on trouve généralement une courbe unique si l'on considère $\frac{(R_{\parallel}-R_0)}{R_0}$ en fonction de $\frac{H}{R_0}$ pour un métal, pur ou impur, M. Smit a considéré la différence relative $\frac{(R_{\perp}-R_{\parallel})}{R_0}$ en fonction de $\frac{(H+H_C)}{R_0}$. Il a trouvé que les résultats obtenus dans l'hydrogène liquide et ceux obtenus dans l'azote liquide se rangent bien sur une courbe unique si l'on met $H_C = 22 \pm 1$ kilo-œrsted. Comme cette valeur pour H_C est égale à $4\pi J_s$ où J_s dénote la magnétisation de saturation on est conduit au résultat assez plausible que le champ effectif qui agit sur les électrons de conduction est égal à $H + 4\pi J_s$.

Remarque de M. Shockley. — There appears to be an interesting correlation between the general shape of Prof. Gorter's curve and the density in energy of states in energy bands. According the theory of collective electron ferromagnetism (see the discussions of Stoner and Smoluchowski and the following discussion by Shockley) the " free surface " of the electron distribution should occur near Co and should be much smaller near Fe and Ni. Since the higher resistance of transition metals depends on the free surface, it is reasonable to suppose that maximum magnetoresistance effects occur when the free surface is a maximum. This may account for the location of the maximum effect described by Prof. Gorter.

It may be that some of the magnetic resistance effects are associated with spin-orbit interactions which provoke transitions from the s-band of the higher magnetic moment to the d-band of the opposite spin. However, perhaps the principal point to be made is that there is an interesting correlation between the behaviour of the observed effect ant the theory of the density of states per unit energy as a function of composition.

Remarque de M. Bates. — I would point out that, in alnico V, $\frac{\Delta R}{R}$ due to the application of a magnetic field may be negative at room temperature.

Remarque de M. Snoek. — Les expériences de M. Smit ont été stimulées par l'idée de décider quel était le modèle le plus valable, celui de Heitler-London ou le modèle à bandes de Stoner. Jusqu'ici les résultats semblent montrer que le modèle de Heitler-London est plus correct.

Remarque de M. Goldman. — In connection with Dr Shockley's suggestion of a correlation with other properties, I believe it will be noted that if one plots the magnetic moment against the atomic number for only the face-centered alloys one obtains a curve quite similar to that shown by Gorter for the magnetoresistance. It seems too that Prof. Gorter's curve is for face-centered structures only.

L'ANTIFERROMAGNÉTISME AUX BASSES TEMPÉRATURES

Par N. KURTI,
Clarendon Laboratory, Oxford.

Sommaire. — Après une description générale de la méthode magnétique de refroidissement, l'auteur donne un résumé des propriétés magnétiques et thermiques aux très basses températures de quelques sels du groupe du fer, propriétés qui indiquent l'établissement, par action coopérative, d'un état ordonné des ions magnétogènes. Une étude plus détaillée de l'alun de fer ammoniacal au-dessous du « point de Curie » suit et les résultats sont discutés à la lumière des traitements théoriques de l'interaction magnétique entre ions magnétogènes.

1. **Introduction.** — Je me propose de discuter dans ce rapport quelques aspects de l'état magnétique des sels paramagnétiques refroidis à très basse température par désaimantation adiabatique. A ces températures tous ces sels subissent une transformation dont le trait fondamental est l'établissement, par action coopérative d'un état d'ordre des orientations des ions magnétogènes [1]. Cette transformation qui se produit à une température bien définie est accompagnée par l'apparition d'hystérésis, de rémanence et d'un changement de signe du coefficient de température de la susceptibilité. C'est à cause de cette analogie avec les phénomènes que l'on observe aux températures un peu plus élevées dans les sels anhydres du groupe du fer [2] que le mot « antiferromagnétisme » a été choisi pour le titre de ce rapport. Ceci cependant ne doit pas être regardé comme une caractérisation rigoureuse et définitive des phénomènes en question mais plutôt comme un choix commode.

Il me paraît utile de donner tout d'abord un bref résumé de la méthode magnétique de refroidissement; ceci nous permettra de préciser les restrictions que la technique expérimentale utilisée impose aux types de mesure que l'on peut exécuter aux basses températures.

La méthode magnétique de refroidissement proposée indépendamment par Debye et par Giauque [3], et exécutée pour la première fois en 1933 par Giauque et Mac Dougall et par De Haas et Wiersma [4] est basée sur les faits suivants : 1° il existe des sels paramagnétiques dont l'entropie magnétique c'est-à-dire provenant du désordre d'orientation des moments élémentaires a une valeur importante même aux basses températures; 2° des champs magnétiques modérés et facilement réalisables suffisent pour enlever la plus grande partie de cette entropie. La courbe de la figure 1 représente l'allure générale de l'entropie dans un champ magnétique nul des sels dont on se sert dans la méthode magnétique. A la température de l'hélium liquide l'entropie magnétique a presque sa valeur limite de $R \log (2J+1)$ (J étant le nombre quantique interne), tandis que l'entropie du réseau cristallin est négligeable. Ce

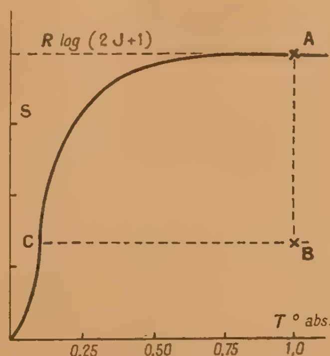


Fig. 1.

dernier point est d'un intérêt pratique ainsi que théorique. Ceci veut dire que tous les changements thermodynamiques, tels que variations de températures, d'entropie, de chaleur totale sont dus entièrement au système des ions magnétogènes et on n'est pas encombré par l'énergie thermique du réseau. La situation serait entièrement différente aux températures plus hautes; par exemple l'entropie magnétique qui, même à 4° abs. (température d'ébullition de l'hélium liquide) représente la presque totalité de l'entropie, ne serait, à la température ordinaire qu'environ 1/100e de l'en-

tropie totale (1). Aux températures suffisamment basses l'entropie diminue comme le postule de troisième principe de thermodynamique et devient nulle au zéro absolu. La température à laquelle cette chute se produit ainsi que la forme détaillée de la courbe d'entropie dépendent du mécanisme responsable de l'établissement d'un ordre dans le système des moments élémentaires.

Le principe du refroidissement par désaimantation adiabatique devient clair à l'aide de cette figure. En partant du point A, représentant l'entropie du sel paramagnétique dans un champ extérieur nul à la température initiale on aimante isothermiquement et on arrive au point B. Si l'on établit maintenant des conditions adiabatiques en isolant thermiquement le sel de son entourage et si l'on réduit le champ, le point représentant l'état du système se meut le long d'une ligne parallèle à l'axe des températures (ligne isentropique) et la température finale, atteinte après réduction du champ extérieur à zéro est donnée par l'intersection C de cette ligne isentropique avec la courbe d'entropie dans le champ nul. Il est nécessaire, bien entendu, pour que le processus soit isentropique que la désaimantation soit réversible mais cette condition est satisfaite à un degré suffisant dans la plupart des cas.

La température finale dépend donc : 1° de la réduction d'entropie réalisée à la température initiale (donnée par la valeur de $\frac{H}{T}$, H étant le champ magnétique et T la température absolue); 2° de l'allure de la courbe d'entropie dans le champ zéro et, en particulier, de l'emplacement de la chute d'entropie dans l'échelle des températures. D'une manière générale la température finale est donnée par la condition que les forces d'interaction produisent à la température finale le même degré d'ordre que celui produit par le champ extérieur à la température initiale. Si l'on représente les forces d'interaction par un champ moléculaire et si l'on tient compte du fait que l'entropie n'est fonction que du rapport de l'énergie des moments élémentaires à la température absolue c'est-à-dire $\frac{\mu H}{kT}$ (μ étant le moment magnétique élémentaire) on arrive au résultat suivant concernant l'ordre de grandeur : le champ moléculaire à la température finale est dans le même rapport au champ extérieur initial que la température finale est à la température initiale.

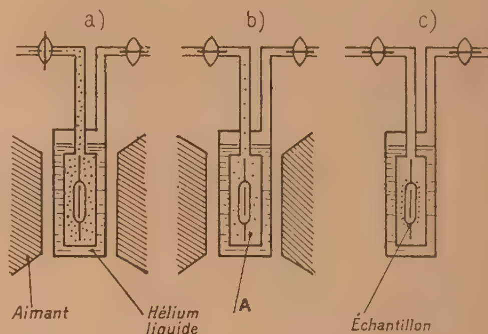


Fig. 2.

La figure 2 montre schématiquement le processus expérimental [5]. Le sel paramagnétique, sous forme de cristal ou d'un comprimé est suspendu dans l'enceinte A, qui est entourée d'hélium liquide bouillant sous pression réduite à une température d'environ 1° abs. L'hélium gazeux d'une pression d'environ 10^{-3} mm de mercure qui se trouve dans A assure l'échange thermique entre l'échantillon et le bain d'hélium pendant l'aimantation. Quand toute la chaleur d'aimantation est enlevée (réduction isotherme d'entropie) on isole thermiquement l'échantillon en faisant le vide en A. Quand la pression est devenue de l'ordre de 10^{-5} mm Hg on désaimante; l'échantillon se refroidit et comme la tension de vapeur de l'hélium est négligeable à ces températures l'hélium résiduel se condense sur l'échantillon et un vide très poussé s'établit dans l'enceinte A. Grâce au vide presque parfait ainsi qu'à la petitesse de la chaleur transmise par rayonnement et le long des fils de suspension l'afflux de chaleur peut être réduit à quelques 10^{-7} cal : mn : cm² de surface de l'échantillon.

Le repérage de la température peut se faire à l'aide de n'importe quelle propriété de la substance qui est une fonction de la température. Dans la plupart des cas on se sert de la susceptibilité magnétique [6] déterminée au moyen du coefficient d'induction mutuelle de deux bobines entourant l'échantillon, mais on a aussi utilisé le coefficient d'absorption [7] (partie imaginaire de la susceptibilité) et, enfin, la rémanence [7]. La mesure de la température dans l'échelle absolue est plus difficile et aux températures très basses auxquelles les déviations de la loi de Curie deviennent trop grandes pour un calcul théorique satisfaisant le seul moyen est l'établissement de l'échelle absolue par l'application du deuxième principe de thermodynamique à des

(1) Cet avantage des expériences aux basses températures, à savoir la petitesse de l'énergie thermique et de la chaleur spécifique du réseau pourra avoir une application dans l'étude de dégagement de chaleur dans des substances ferromagnétiques au cours d'un cycle d'hystérésis [15]. A la température ordinaire, les changements maxima de température ne sont que de l'ordre de quelques 10^{-5}°, tandis qu'à la température de l'hélium liquide, on pourrait s'attendre à des changements de température de l'ordre de 0,1°. Bien entendu, les changements de température réversibles ne croîtront pas dans le même rapport, mais ce fait même pourra fournir un moyen de distinguer entre les parties réversibles et irréversibles de la chaleur dégagée dans un cycle d'hystérésis.

processus magnétiques [8], [9], [10]. Sans entrer dans les détails signalons que ceci a été fait dans plusieurs laboratoires notamment à Bellevue [11], à Berkeley [12], à Leyde [7], [13] et à Oxford [14] et que la relation entre les indications arbitraires d'un thermomètre magnétique et la température thermodynamique est connue entre autres, pour l'alun de fer ammoniacal jusqu'à 0,02° abs. [14], pour le sulfate double de manganèse et d'ammonium jusqu'à 0,06° abs. [14] et pour l'alun de chrome et de potassium jusqu'à 0,003° abs. [7], [14].

Le dispositif expérimental que je viens d'esquisser a comme conséquence un fait d'importance fondamentale pour les mesures magnétiques dans cette région de température. Dans les mesures magnétiques à hautes températures, ou même aux températures que l'on atteint au moyen des gaz liquéfiés on a l'habitude de mettre l'échantillon en contact thermique avec un réservoir de chaleur à température constante (que ce soit un four électrique ou un bain réfrigérant) et de faire des mesures isothermiques. Dans l'arrangement décrit le sel paramagnétique que l'on étudie sert en même temps de machine frigorifique et de réservoir de chaleur. Si donc au cours d'un changement des propriétés magnétiques du corps étudié il y a un dégagement de chaleur la température changera. Tant que l'isolement thermique est bon et que les phénomènes irréversibles ne deviennent pas prépondérants ces mesures donnent des courbes isentropiques et l'on peut en tirer les courbes isothermes par un raisonnement thermodynamique. Cette méthode a cependant le désavantage qu'elle ne permet pas de faire des mesures dans un champ magnétique, intense. En effet pour atteindre une basse température il faut réduire le champ extérieur à zéro ou à une valeur faible, de l'ordre de quelques dizaines de gauss, et en rétablissant le champ intense adiabatiquement on réchaufferait l'échantillon. On pourrait bien entendu utiliser deux échantillons, dont un suffisamment grand pour servir de cryostat. Mais il serait essentiel que le contact thermique entre l'échantillon de mesure et le « cryostat » soit bon et qu'en même temps la distance entre les deux soit suffisante pour que le champ magnétique agissant sur l'échantillon soit partiquement zéro à l'emplacement du « cryostat ». La réalisation de ce dispositif, bien que possible en principe, est assez difficile en pratique à cause de la difficulté d'établir un bon contact thermique à ces températures, et c'est pour cela que la plupart des mesures faites jusqu'à présent étaient des mesures adiabatiques.

2. **Caractère général de « l'antiferromagnétisme » aux très basses températures.** — Comme nous venons de voir l'entropie d'un sel paramagnétique commence à diminuer dans la région des températures ou l'énergie d'interaction dans le sel considéré devient de l'ordre de kT.

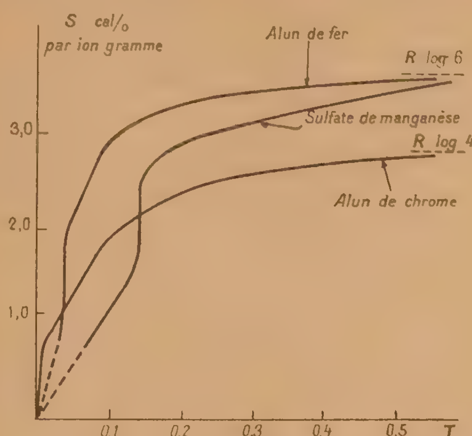


Fig. 3.

La figure 3 montre les courbes d'entropie dans un champ extérieur nul déterminées expérimentalement à Bellevue [11], [14] à Leyde (7] et à Oxford [14] pour trois sels paramagnétiques. Pour la valeur limite de l'entropie on admet la valeur $R \log (2 J + 1)$ c'est-à-dire $R \log 6$ pour les sels contenant les ions Fe^{+++} et Mn^{++} et $R \log 4$ pour le sel contenant Cr^{+++}. On n'a pas tenu compte du spin nucléaire qui, surtout dans le cas du Mn^{++}, pourrait jouer un rôle important. Les trois courbes ont une allure analogue. Partant de 1° on observe tout d'abord une chute graduelle de l'entropie et ensuite, à une température bien définie mais différente pour les trois sels, l'entropie diminue brusquement dans un intervalle de température étroit, inférieur à 10 pour 100 de la température absolue.

La chute graduelle s'explique par le dédoublement du niveau fondamental de l'ion magnétique dans le champ électrique du réseau [16], [17] et les déterminations directes de la séparation des niveaux par spectroscopie en ondes centimétriques [18] donnent des valeurs en assez bon agrément avec celles obtenues par désaimantation. Selon un théorème de Kramers [19], dans les ions magnétiques comprenant un nombre impair d'électrons (la plupart des sels utilisés sont dans cette catégorie) l'action du champ électrique seul laisse toujours au moins une double dégénérescence qui ne peut être réduite que par interaction directe entre les spins. Comme, d'autre part, l'existence au zéro absolu d'un niveau dégénéré auquel corresponderait une entropie finie contredirait le troisième principe de la thermodynamique il s'en suit que dans ces sels il doit y avoir une chute d'entropie produite par interaction des ions magnétogènes. La chute d'entropie qu'on

trouve expérimentalement est précisément de la forme caractéristique du processus coopératif et, de plus, hystérésis et rémanence apparaissent à cette température. Par analogie avec les susbstances ferromagnétiques et antiferromagnétiques proprement dites on appelle cette température le « point de Curie ».

Les premières indications de l'existence d'un point de Curie ont été obtenus en 1935 sur le sulphate double de manganèse et d'ammonium [8]. Une étude plus détaillée de l'alun de fer ammoniacal faite a Bellevue [20] a mis en relief les phénomènes essentiels de cet « antiferromagnétisme » et, plus récemment, des résultats intéressants ont été obtenus à Leyde sur l'alun de chrome et de potassium [21]. Passons donc en revue les caractéristiques principales de cet « antiferromagnétisme ».

a. Points de Curie. — La température du point de Curie (T_c) dans l'échelle absolue est connue pour quatre sels et est donnée dans le tableau suivant.

TABLEAU I.

Substance.	T_c.	$\nu = \frac{T_c}{C}$.
$CuK_2(SO_4)_2, 6H_2O$	0,05	2,1
$CrK(SO_4)_2, 12H_2O$	0,004	0,6
$Mn(NH_4)_2(SO_4)_2, 6H_2O$ ...	0,15	7,5
$Fe(NH_4)(SO_4)_2, 12H_2O$ ...	0,043	3,5

Si l'on représente l'interaction par un champ moléculaire on peut calculer la constante de ce champ moléculaire par la formule $\nu = \frac{T_c}{C}$ (ou C est la constante de Curie par centimètre cube); la valeur de ν est donnée dans la troisième colonne ([2]). On voit que sauf peut-être pour l'alun de chrome la constante du champ moléculaire est du même ordre que $\frac{4\pi}{3} = 4.2$, la constante que l'on calculerait par la formule de Lorentz pour une interaction magnétique des moments élémentaires.

b. Hystérésis et rémanence. — La figure 4 représente une courbe d'hystérésis typique, obtenue avec l'alun de fer ammoniacal à 0.03° abs. ($= 0.7\ T_c$), le champ extérieur variant entre + 5 et — 5 gauss. On a porté en ordonnées l'aimantation par centimètre cube avec la même échellle que les abscisses. En outre la courbe d'hystérésis directement mesurée (courbe 1) la figure donne aussi la courbe d'hystérésis en fonction du champ intérieur obtenue de la courbe précédente par « shearing » (courbe 2). L'influence du champ démagnétisant est assez importante à cause de la valeur relativement grande de la susceptibilité. La rémanence mesurée directement (courbe 1) est de 0.2 gauss, sur la courbe 2 on trouve 0.6 gauss, l'aimantation à saturation étant environ 100 gauss. Le champ coercitif n'est que 1 gauss et l'énergie dissipée par cycle est de 1.3 erg : cm³.

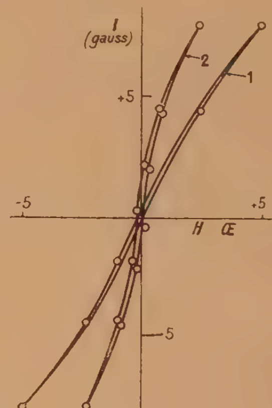


Fig. 4.

La variation de la rémanence avec l'amplitude du champ extérieur est représentée dans la figure 5

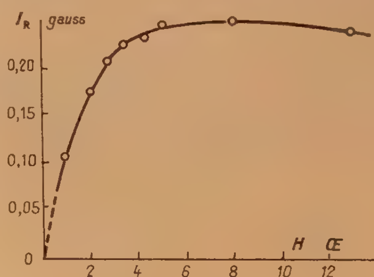


Fig. 5.

qui donne les rémanences directement mesurées sans correction pour le champ démagnétisant. On voit que le rémanence passe par un maximum pour un champ magnétisant de 8 gauss mais ces mesures ne permettent pas à présent de préciser cet effet. Signalons cependant que De Klerk, Steenland et Gorter ont trouvé des maxima très marqués dans leurs expériences sur l'alun de chrome [21].

Des déterminations de cycles d'hystérésis de petite amplitude (entre + 1 et — 1 gauss) pour des valeurs différentes d'un champ extérieur superposé ont montré que la rémanence disparaît au delà d'environ 10 gauss. On pourrait croire que l'aiman-

([2]) D'une manière rigoureuse, il faudrait tenir compte du fait, qu'à basse température, la valeur moyenne de μ^2 qui détermine la constante de Curie est différente de celle aux températures plus hautes à cause du dédoublement des niveaux dans le champ électrique du réseau [30].

tation adiabatique dans ce champ réchaufferait l'échantillon au-dessus du point de Curie et que la disparition des phénomènes irréversibles est due à cette cause, mais comme nous le montrerons dans la partie III de ce rapport un champ beaucoup plus fort serait nécessaire à cette température pour porter l'échantillon au-dessus du point de Curie.

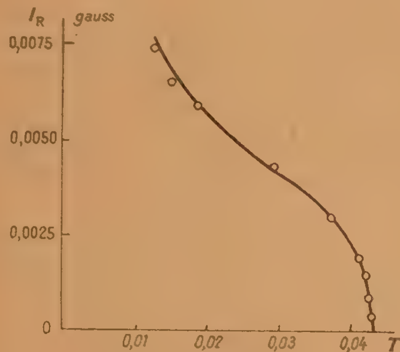


Fig. 6.

La figure 6 montre la variation de la rémanence avec la température pour une amplitude du champ extérieur de 0,25 gauss. Ces résultats ont été obtenus avec un échantillon d'un rapport longueur à diamètre 3:1 et les valeurs très petites des rémanences directement mesurées s'expliquent par l'importance du champ démagnétisant. On observe que vers les basses températures la pente de la courbe devient de plus en plus accentuée; le même effet a été observé dans le cas du sulphate de manganèse et ammonium et il semble que les mesures faites à Leyde [21] sur l'alun de chrome donnent des résultats analogues.

Remarquons enfin que la pratique de faire une correction pour le champ démagnétisant c'est-à-dire de réduire toutes les mesures au cas d'un échantillon infiniment long n'a pas la même portée que dans le ferromagnétisme conventionnel. Il est nécessaire, bien entendu de préciser la forme exacte de l'échantillon mais on ne peut plus s'attendre à ce que les propriétés magnétiques, telles que la rémanence, mesurées par exemple sur une ellipsoïde de rapport des axes de 3/1 et corrigées pour le champ démagnétisant soient les mêmes que celles qu'on obtient directement sur un échantillon très long (³).

(³) On a trouvé, en effet, qu'au-dessus du point de Curie, les aimantations, après correction pour le champ démagnétisant étaient les mêmes pour une sphère et pour un ellipsoïde de rapport des axes 3/1 quand leurs entropies étaient égales. Au-dessous du point de Curie cependant, il y avait une différence et à la température la plus basse obtenue avec l'alun de fer (0,02° abs.), le moment magnétique de la sphère corrigée pour le champ démagnétisant était de 15 pour 100 plus grand que celui de l'ellipsoïde.

c. La valeur de l'entropie au « point de Curie ». L'apparition de la rémanence peut servir au repérage du « point de Curie » et ceci permet de déterminer l'entropie au « point de Curie » sans en connaître la température absolue. Le tableau 2 donne un sommaire des résultats obtenus à Bellevue [20], à Leyde [22] et Oxford [14].

Tableau II.

	$\left(\frac{S}{R}\right)_{\lim} = \log(2J+1)$.	$\left(\frac{H}{T}\right)_i$ (kgauss par degré).	$\left(\frac{S}{R}\right)_{T_c}$.
$TiCs(SO_4)_2, 12H_2O$...	$\log 2 = 0,69$	26	0,22
$CuC_2(SO_4)_2, 6H_2O$....		11,5	0,46
$CrK(SO_4)_2, 12H_2O$.....	$\log 4 = 1,39$	16,0	0,46
$Cr(NO_3)_3, 9H_2O$.....		12,5	0,59
$FeNH_4(SO_4)_2, 12H_2O$..	$\log 6 = 1,79$	11,5	0,65
$Mn(NH_4)_2(SO_4)_2, 6H_2O$..		6,2	1,27

La deuxième colonne donne la valeur limite de l'entropie magnétique, la troisième les valeurs du rapport champ initial/temperature intitiale nécessaire pour atteindre l'état ou apparaît la rémanence et, finalement, la colonne quatre donne l'entropie au « point de Curie » calculée à l'aide de ces valeurs de $\frac{H}{T}$. Laissant de côté les cas du sulphate de manganèse et d'ammonium et de l'alun de titane et de cæsium nous trouvons que les entropies ont à peu près la valeur $R \log 2$, valeur correspondant à la double dégénérescence de Kramers. Comme la réduction de l'entropie par le champ cristallin est presque terminée à ces températures cela veut dire que dans ces cas le « point de Curie » marque, sinon le commencement, du moins une étape dans l'établissement d'ordre par interaction directe. Pour le sulphate de manganèse et d'ammonium l'énergie d'interaction directe est environ la même que le dédoublement par l'effet cristallin et les deux effets ne peuvent pas être séparés. Pour l'alun de titane et de cæsium les propriétés magnétiques ne sont pas bien connues aux basses températures et par conséquent le calcul de l'entropie est moins certain.

3. **La variation de l'entropie et de l'aimantation au-dessous du « point de Curie ».** – Les propriétés décrites dans la partie précédente portaient principalement sur des phénomènes irréversibles et une étude des changements réversibles au-dessous du « point de Curie », telle que la détermination des courbes d'aimantation isothermes ou des changements d'entropie avec le champ semblait désirable. Comme nous l'avons vu dans l'introduction les conditions isothermes sont difficiles à réaliser expérimentalement mais si l'on connaît un nombre suffisant d'isentropiques on peut en tirer des courbes isothermes. Les résultats que je propose de discuter ont été obtenus en partie à

Bellevue par MM. Lainé, Simon, Squire et moi-même et, en partie à Oxford en collaboration avec M. Candlin.

Les mesures consistaient en la détermination de la susceptibilité adiabatique différentielle $\left(\frac{\partial I}{\partial H}\right)_S$ en fonction du champ extérieur H_0 le long des isentropiques. Dans ce but on a fait une série de démagnétisations correspondant à des valeurs d'entropies connues et on a mesuré la susceptibilité pour des valeurs de H_0 allant de 0 à 80 gauss, le champ de mesure étant de l'ordre de 1 gauss. Comme illustration nous donnons sur la figure 7 la courbe expéri-

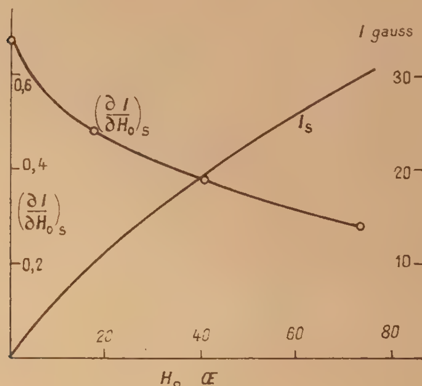


Fig. 7.

mentale de $\left(\frac{\partial I}{\partial H_0}\right)_S$ en fonction de H_0 pour une valeur d'entropie $\frac{S}{R} = 0{,}47$, ainsi que la courbe $I - H_0$ obtenue par intégration (I étant l'aimantation par centimètre cube). Remarquons que la valeur de l'aimantation pour un champ extérieur de 80 gauss est 30 gauss c'est-à-dire 30 pour 100 de l'aimantation à saturation et que selon la courbe de Brillouin un champ d'environ 600 gauss serait nécessaire pour produire cette aimantation à 0,03° abs. qui est la température correspondant à $H_0 = 0$ de cette isentrope. On peut donc dire d'une manière approximative qu'il existe un champ moléculaire positif important, avec une constante de l'ordre de 10.

Les courbes $I - H_0$ permettent de construire un réseau de courbes $I - \frac{S}{R}$ pour différentes valeurs fixes de H_0. Ces courbes sont représentées dans la figure 8 et en ce qui suit nous nous intéresserons à la partie inférieure à $\frac{S}{R} = 0{,}65$ c'est-à-dire au-dessous du « point de Curie ». Pour des champs inférieurs à 10 gauss les susceptibilités différentielles considérées comme fonction de l'entropie (ou de la température absolue) passent par un maximum. Le signe positif du coefficient thermique de la susceptibilité à basse température et aux champs faibles l'emporte sur le signe négatif que l'on trouve à toutes températures aux champs plus forts, si bien que les courbes $I - \frac{S}{R}$ présentent un maximum jusqu'à 50 gauss.

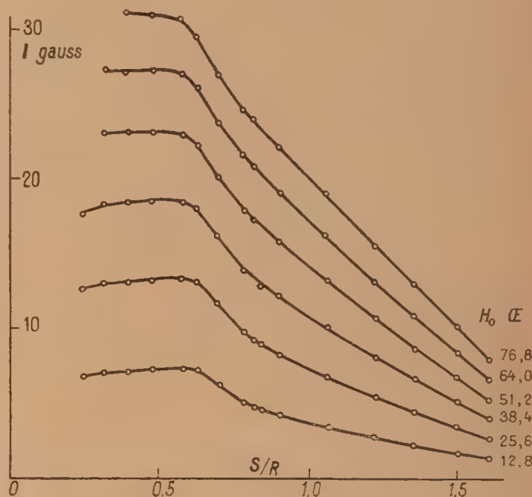


Fig. 8.

La différentiation des courbes $I - \frac{S}{R}$ donnent $\left(\frac{\partial I}{\partial S}\right)_{H_0}$ qui, par une formule thermodynamique bien connue est égal à $-\left(\frac{\partial T}{\partial H_0}\right)_S$. Par intégration on obtient

$$\Delta T_S = \int_0^{H_0} \left(\frac{\partial T}{\partial H_0}\right)_S \mathrm{d}H_0 = -\int_0^{H_0} \left(\frac{\partial I}{\partial S}\right)_{H_0} \mathrm{d}H_0,$$

ou ΔT_S représente le changement de température correspondant à une variation isentropique du champ extérieur, c'est-à-dire l'effet magnétocalorique. Ceux-ci sont donnés dans la figure 9 pour différentes valeurs de l'entropie et on a aussi indiqué la température correspondant à $H_0 = 0$ pour chaque courbe. Deux faits importants ressortent de cette figure : 1° au voisinage du « point de Curie » $\left(\frac{S}{R} = 0{,}60\right)$ on a un assez grand effet magnétocalorique positif; 2° au-dessous du « point de Curie » magnétisation dans les champs faibles produit un refroidissement qui devient de plus en plus accentué vers les basses températures et le minimum de température se déplace vers les champs intenses. En valeur absolue ces changements de température sont petits, de l'ordre de 10^{-3} degrés, c'est-à-dire quelques pour 100 de la température absolue.

Comme on connaît l'entropie en fonction de la température absolue dans un champ nul on peut

calculer les changements d'entropie ΔS_T correspondant à une aimantation isotherme. La figure 10 donne ΔS_T en fonction de H_0 pour cinq températures et on a des courbes analogues à celles de ΔT_S.

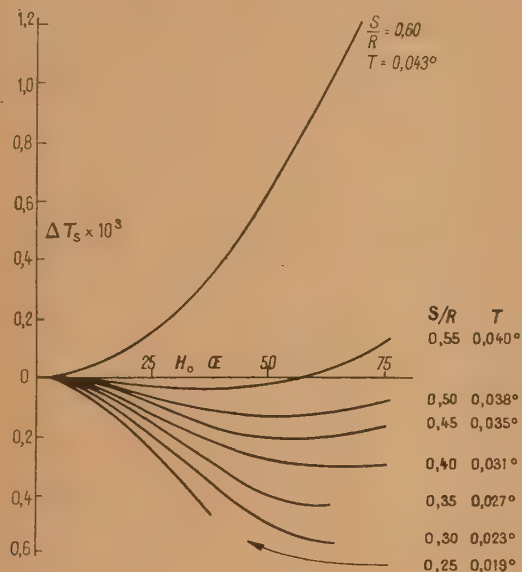


Fig. 9.

Ces changements d'entropie ne sont pas grands Par exemple sur la courbe pour $T = 0{,}020°$ la valeur maximum de ΔS_T n'est que 0,006 c'est-à-dire 2,5 pour 100 de l'entropie pour $H_0 = 0 \left(\frac{S}{R} = 0{,}26\right)$.

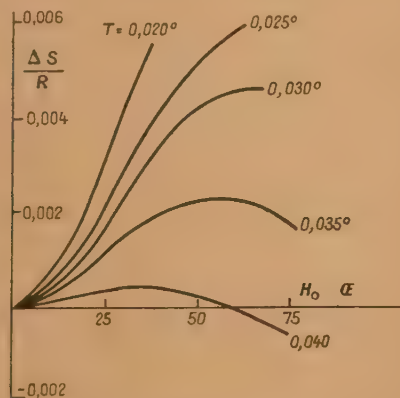


Fig. 10.

Le fait que l'entropie augmente avec le champ extérieur, c'est-à-dire avec l'aimantation serait difficile à interpréter dans le cas du ferromagnétisme tandis que pour l'antiferromagnétisme c'est précisément ce que prévoient les travaux théoriques de Néel [23] de Bitter [24] et Van Vleck [25]. En effet l'état non magnétique correspondant à $H = 0$ est, dans un antiferromagnétique, un état plus ou moins bien ordonné contrairement à un paramagnétique idéal ou à un paramagnétique à champ moléculaire dans lesquels l'état non magnétique est désordonné. Si l'on aimante un antiferromagnétique on dérange l'ordre antiparallèle des moments élémentaires et l'entropie s'accroît jusqu'à ce qu'on atteigne une aimantation pour laquelle l'arrangement parallèle produit par le champ extérieur est plus ordonné que l'arrangement antiparallèle. A partir de ce point l'entropie décroît en fonction du champ et devient zéro quand l'aimantation atteint la saturation.

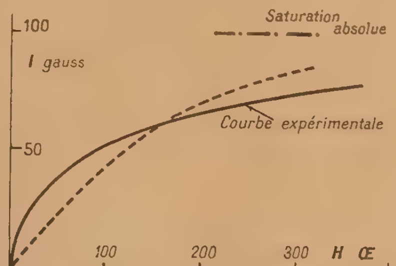


Fig. 11.

On voit que même à 0,029° abs. ces accroissements isothermes d'entropie (ou refroidissements adiabatiques par magnétisation) vont en augmentant, mais, bien entendu, aux températures suffisamment basses ces changements d'entropie devront décroître pour s'annuler au zéro absolu ([4]).

D'une manière qualitative ces changements d'entropie sont en accord avec l'hypothèse d'antiferromagnétisme pour ces sels mais à cause de la petitesse des accroissements d'entropie on doit se demander si ces effets jouent un rôle prédominant ou s'ils sont d'une nature secondaire.

La petitesse de l'effet magnétocalorique au-dessous du « point de Curie » a comme conséquence que les courbes d'aimantation mesurées adiabatiquement sont pratiquement les mêmes que les courbes isothermes. A titre d'exemple nous donnons dans la figure 11 la courbe d'aimantation de l'alun de fer à 0,03° abs. On a porté en abscisses le champ corrigé pour le champ démagnétisant; comme l'échantillon était allongé (rapport des axes 8/1) cette correction

([4]) La valeur du champ qui produit le refroidissement maximum présente un point d'intérêt pratique parce qu'il s'en suit que sous certaines conditions une démagnétisation jusqu'à un champ fini de quelques dizaines de gauss produira une température plus basse qu'une démagnétisation jusqu'à un champ nul.

n'est pas grande. On voit qu'à cette température un champ de 70 gauss suffit pour atteindre 50 pour 100 de la saturation absolue. Au-dessus d'environ 100 gauss on ne peut plus regarder cette courbe comme une isotherme; cela devient clair par le fait qu'une augmentation du champ jusqu'à 14,5 kilogauss ramènerait l'échantillon à la température initiale de 0,87° abs. et l'aimantation intitiale de 77 gauss. La courbe en pointillé de cette figure représente l'aimantation d'une substance paramagnétique idéale à 0,03° abs. Une comparaison de cette courbe avec la courbe expérimentale donne une idée de l'importance de l'interaction positive, renforçant le champ extérieur, et permet d'évaluer cette interaction sous forme d'un champ moléculaire.

Ajoutons enfin qu'en utilisant les formules thermodynamiques avec des signes d'égalité nous avons admis tacitement que les processus étaient réversibles, ce qui n'est pas correct. Mais on peut estimer que les phénomènes irréversibles, tout en introduisant des erreurs dans les données numériques ne pourront pas changer l'allure des courbes d'une manière appréciable.

4. Discussion. — Bien que les données expérimentales ne semblent pas être suffisantes pour pouvoir préciser d'une manière définitive l'origine et le mécanisme de ces phénomènes, il convient de donner un résumé des faits essentiels et de les discuter du point de vue des différents mécanismes qui pourront être responsables.

L'allure de l'*entropie* dans un champ nul et surtout la chute importante au « point de Curie » est compatible aussi bien avec le ferromagnétisme qu'avec l'antiferromagnétisme.

Quant à la *rémanence*, sa faible valeur rend à première vue l'hypothèse du ferromagnétisme improbable. L'explication, que ces valeurs faibles sont dues au fait que les courbes d'hystérésis sont des adiabatiques et que des mesures isothermes donneraient des résultats différents n'est pas valable puisque, comme nous venons de voir, les différences entre les isothermes et les adiabatiques sont minimes.

Il y a cependant un autre fait dont il faut tenir compte. Comme le montre l'expérience le champ coercitif (H_c) est très petit, de l'ordre de quelques dixièmes de gauss. Or la valeur maxima de la rémanence I_R mesurée directement est donnée par la condition $H_c = NI_R$ ou N est le facteur démagnétisant de l'échantillon. En posant $H_c = 0,5$ gauss et $N = 0,2$ (correspondant à un rapport des axes de 16/1 ce qui est à peu près la limite pratiquement réalisable), on trouve pour la valeur maxima de la rémanence 2,5 gauss, ce qui est pour l'alun de fer environ 2,5 pour 100 de la saturation absolue. Il n'est donc pas surprenant que les rémanences qu'on avait mesurées soient petites ([5]).

En somme ni l'allure de l'entropie dans un champ zéro, ni les rémanences ne sont incompatibles avec l'hypothèse de ferromagnétisme. Si d'autre part on considère les changements d'entropie au-dessous du « point de Curie » le fait que l'entropie augmente avec l'aimantation pour les champs faibles est un argument en faveur de l'hypothèse d'antiferromagnétisme.

Quant aux prédictions théoriques elles sont loin d'être définitives. Pour l'interaction magnétique il convient de distinguer deux cas : celui du champ extérieur nul (ce qui veut dire que la substance est refroidie à une basse température par contact thermique et pas par démagnétisation) et celui d'un champ extérieur fini. Le dernier cas a été traité par Sauer [26], et par Tisza et Luttinger [27] qui ont pu montrer que dans certains cas, déterminés principalement par la structure cristalline, un échantillon allongé, magnétisé à saturation dans un champ longitudinal pourra retenir son moment magnétique pendant la démagnétisation adiabatique même si le champ extérieur est supprimé complètement.

Jusqu'à présent on n'a pas observé cet effet mais cela peut tenir à ce que les conditions essentielles n'ont pas été réalisées expérimentalement. Il semble que toutes les mesures avec des monocristaux faites à Leyde l'ont été sur des sphères ou sur des ellipsoïdes avec un rapport des axes, moindre que le rapport critique 6/1, tandis que les échantillons allongés utilisés à Oxford étaient sous forme de comprimés polycristallins pour lesquels la théorie n'est pas applicable. Pour trancher cette question il faudrait des essais sur des monocristaux allongés, taillés parallèlement à un axe de « magnétisation facile » et de préférence composés d'ions magnétogènes à un seul spin. De plus on devra utiliser des valeurs suffisamment grandes de $\frac{H}{T}$ (25 kilogauss : degré ou plus) pour que l'entropie magnétique soit réduite à une petite fraction de $R \log 2$.

Le cas d'un champ extérieur nul a été considéré théoriquement d'une manière générale par Van Vleck [28] qui discute trois méthodes pour calculer l'interaction dipolaire :

1° La méthode « classique » du champ moléculaire, identique à la théorie du ferromagnétisme de Pierre Weiss, utilisant comme constante du champ molé-

([5]) Notons que nous avons aussi fait des désaimantations adiabatiques avec un échantillon de rapport 16/1, le champ étant parallèle au grand axe pour voir s'il y a, immédiatement après démagnétisation, un état métastable à haute rémanence. Mais les rémanences observées dans ces conditions étaient à peu près les mêmes que celles observées par la méthode habituelle, à savoir démagnétisation dans un champ transverse et application d'un champ longitudinal faible.

culaire le facteur $\frac{4\pi}{3}$ de Lorentz. Plus précisément le coefficient du champ moléculaire est $\left(\frac{4\pi}{3}-N\right)$ ou N est le facteur démagnétisant et on arrive au résultat qu'il existe un « point de Curie » au-dessous duquel il y a une aimantation spontanée et que le « point de Curie » dépend de la forme de l'échantillon. La méthode de Lorentz prévoit aussi que l'entropie doit atteindre sa valeur limite de $R \log 2$ au « point de Curie ».

2° La méthode d'Onsager [29] qui, comme la précédente, est une théorie à champ moléculaire mais qui tient compte des fluctuations de l'orientation des moments élémentaires par rapport à la direction moyenne de l'aimantation. Cette méthode ne prévoit pas un « point de Curie » et elle a comme conséquence que l'entropie approche sa valeur limite asymptotiquement en $\frac{1}{T^2}$. La méthode d'Onsager, ainsi que celle de Lorentz sont toutes deux des théories phénomènologiques, qui, cependant, ont l'avantage de donner des formules valables jusqu'au zéro absolu.

3° La méthode de Van Vleck qui traite en détail l'interaction magnétique des moments élémentaires individuels. C'est en principe une théorie exacte mais à cause des difficultés d'ordre mathématique on est forcé d'utiliser des développements en série en $\frac{T}{1}$ et les résultats ne sont pas valables qu'aux températures relativement hautes. Comme la théorie d'Onsager, celle de Van Vleck ne prévoit pas un « point de Curie » et donne, elle aussi, une approche asymptotique en $\frac{1}{T}$ de l'entropie vers sa valeur limite.

Comme le montre l'expérience un « point de Curie » existe, ce qui semble être en faveur de la méthode de Lorentz. Mais, d'autre part, la variation du « point de Curie » avec la forme qui est une conséquence de la théorie de Lorentz n'a pas une preuve expérimentale. Au contraire on a observé des rémanences même avec des sphères pour lesquelles il ne devrait pas y avoir de « point de Curie », et l'on peut même affirmer que l'apparition de la rémanence se fait à environ la même température pour la sphère que pour un ellipsoïde d'un rapport des axes 3/1.

En résumé la situation est loin d'être satisfaisante. Quelques-uns des faits expérimentaux confirment l'hypothèse d'antiferromagnétisme, d'autres, peut-être plus nombreux, celle du ferromagnétisme. Les théories d'interaction magnétique ne prévoient pas l'antiferromagnétisme et elles ne sont pas d'accord sur l'existence du ferromagnétisme. Peut-être l'introduction des forces d'échange pourra, en combinaison avec les forces dipolaires rendre compte des faits expérimentaux. Mais il est surtout important que les essais d'interprétation théorique reçoivent le support de faits expérimentaux plus nombreux, plus précis et mieux définis.

Remarque de M. C. J. Gorter. — Le maximum trouvé à Leyde pour la rémanence, en fonction du champ extérieur appliqué antérieurement, semble dû à un effet secondaire lié à des temps de relaxation de l'ordre de la période du galvanomètre.

En relation avec une remarque de M. Kurti, je voudrais remarquer qu'en général il est aussi légitime de considérer $\mathfrak{J}$ en fonction de $H + \frac{4}{3}\pi\mathfrak{J}$ qu'en fonction de H. Il n'y a pas à s'inquiéter si la variation de $\mathfrak{J}$ en fonction de H a une pente négative; dans ce cas là il est préférable de ne pas employer un échantillon trop allongé qui donnerait lieu à une discontinuité apparente de $\mathfrak{J}$.

Demande de M. Casimir. — Dans le cas $H_{ext} = 0$, la chaleur spécifique dépend-elle de la forme extérieure de l'échantillon ?

Réponse de M. Kurti. — Il semble que les propriétés thermodynamiques pour $H_{ext} = 0$ soient indépendantes de la forme de l'échantillon (*cf.* par exemple mon rapport, p. 289, 3°). Cela est un argument contre l'hypothèse de Lorentz prévoyant que le point de Curie dépend de la forme.

Demande de M. Thellier. — N'y a-t-il pas dans les faibles rémanences rencontrées au-dessous du point de Curie quelque effet analogue à la thermo-rémanence ? Les suceptibilités isentropiques correspondent à une variation d'aimantation non isotherme; peut-on distinguer les deux susceptibilités isentropique et isotherme ?

Réponse de M. Kurti. — Toutes les mesures faites jusqu'à présent étant isentropiques, il est possible *a priori* que les rémanences observées soient les thermorémanences et que les rémanences isothermes soient différentes. Mais le fait qu'une désaimantation isentropique au-dessous du point de Curie soit dans la plupart des cas accompagnée d'un réchauffement, tandis que les rémanences observées diminuent quand la température croît, est un argument contre l'hypothèse de la thermorémanence.

D'autre part, pour revenir à la remarque de M. Gorter, je suis d'accord avec lui pour penser que la correction de champ démagnétisant n'a pas la même portée que dans les ferromagnétiques ordinaires. Le champ intérieur H, égal au champ extérieur H_0 diminué du champ démagnétisant H_d, est cependant une grandeur physique importante car c'est ce H qui figure dans l'expression de l'induction.

Remarque de M. Bauer. — Il existe des difficultés analogues dans la théorie des diélectriques. N'améliorerait-on pas la représentation en prenant le champ d'Onsager ?

Si tout point de Curie disparaît dans la théorie d'Onsager, cela me semble prouver que les points de Curie sont dus à des forces autres que les forces dipolaires (échange, etc.).

Réponse de M. Kurti. — En effet, l'hypothèse du champ moléculaire de Lorentz ne suffit pas à expliquer les phénomènes. Mais, il exite aussi des difficultés avec la théorie d'Onsager, puisqu'elle prévoit une diminution graduelle de l'entropie jusqu'à zéro sans point de Curie. Je pense avec M. Bauer qu'il sera nécessaire d'introduire les forces d'échange pour expliquer les faits expérimentaux.

Remarque de M. Van Vleck. — The Onsager field predicts that there should be no Curie point, regardless of shape, if there is only dipolar coupling. However this fact does not preclude the existence of Curie transition if there is antiferromagnetic coupling caused by exchange or superexchange.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] Kurti N., Laine P. et Simon F. — *C. R. Acad. Sc.*, 1937, **204**, 675.

[2] Schubnikow L. W. et Schalijt S. S. — *Phys. Z. Sow Union*, 1937, **11**, 566. — Bizette H., Squire C. F. et Tsai B. — *C. R. Acad. Sc.*, 1938, **207**, 449. — Haas W. J. de., Schultz B. H. et Koolhaas J. *Physica*, 1940, **7**, 57.

[3] Debye P. — *Ann. Physik*, 1936, **81**, 1154. — Giauque W. F. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1926, **49**, 1864.

[4] Giauque W. F. et Mac Dougall D. P. — *Phys. Rev.*, 1933, **43**, 768. — Haas W. J. de et Wiersma E. C. — *C. R. Acad. Sc.*, 1933, **196**, 1975.

[5] Par exemple Hull R. A. — Physical Society Cambridge Conference, 1947, p. 72.

[6] Par exemple Kurti N. et Simon F. — *Phil. Mag.*, 1938, **26**, 849.

[7] Klerk D. de, Steenland M. J. et Gorter C. J. — *Physica*, 1949, **15**, 649.

[8] Kurti N. et Simon F. — *Proc. Roy. Soc.*, 1935, **149**, 152.

[9] Keesom W. H. — *J. Phys. Rad.*, 1934, **5**, 373.

[10] Kurti N. et Simon F. — *Phil. Mag.*, 1938, **26**, 840.

[11] Kurti N., Laine P. et Simon F. — *C. R. Acad. Sc.*, 1937, **204**, 754.

[12] Giauque W. F. et Mac Dougall D. P. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1938, **60**, 376.

[13] Steenland M. J., Marel L. C. van der, Klerck D. de et Gorter C. J. — *Physica*, 1949, **15**, 906.

[14] Cooke A. H. — *Proc. Phys. Soc.*, 1949, **62**, 269.

[15] Par exemple Bates L. F. — *J. Phys. Rad.*, 1949, **10**, 353.

[16] Kurti N. et Simon F. — *Proc. Roy. Soc.*, 1935, **152**, 21.

[17] Hebb M. H. et Purcell E. M. — *J. Chem. Phys.*, 1937, **5**, 338.

[18] Par exemple Bagguley D. M. S., Bleaney B., Griffiths J. H. E., Penrose R. P. et Plumpton B. I. — *Proc. Phys. Soc.*, 1948, **61**, 542 et 551.

[19] Kramers H. A. — *Proc. Acad. Sc.*, Amsterdam, 1930, **33**, 959.

[20] *Voir* [1].

[21] Steenland M. J., Klerk D. de et Gorter C. J. — *Physica*, 1949, **15**, 711.

[22] Casimir H. B. G., Klerk D. de et Polder D. — *Physica*, 1940, **7**, 737.

[23] Néel L. — *Ann. Physique*, 1932, **17**, 64; 1936, **5**, 256

[24] Bitter F. — *Phys. Rev.*, 1938, **54**, 79.

[25] Van Vleck J. H. — *J. Chem. Phys.*, 1941, **9**, 85.

[26] Sauer J. A. — *Phys. Rev.*, 1940, **57**, 142.

[27] Luttinger J. M. et Tisza L. — *Phys. Rev.*, 1946, **70**, 954.

[28] Van Vleck J. H. — *J. Chem. Pys.*, 1937, **5**, 320; *Ann. Inst. Henri Poincaré*, 1947, **10**, 57.

[29] Onsager L. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1936, **58**, 1486.

[30] Debye P. — *Ann. Physik*, 1938, **32**, 85.

FERROMAGNETIC RESONANCE

By C. KITTEL,
Bell Telephone Laboratories, Murray Hill, New Jersey.

Sommaire. — Cette communication passe en revue les travaux expérimentaux et théoriques dans le domaine de l'absorption de résonance ferromagnétique. L'effet lui-même a été découvert expérimentalement par Griffiths en 1946. On montre qu'il est prévu par les équations de résonance classique, puis on en esquisse une interprétation par la Mécanique quantique. On discute les vérifications expérimentales des conditions de résonance pour des corps de différentes formes. On étudie la liaison entre les expériences de résonance en ondes très courtes et les mesures ordinaires du coefficient gyromagnétique. On établit l'équation donnant le point d'antirésonance. On discute diverses influences sur la largeur des raies. On résume les récentes études expérimentales de Blœmbergen, Bickford et Yager et Galt. Le mémoire se termine par une théorie de l'influence de la fréquence sur la perméabilité initiale des ferrites qui est en accord avec les résultats expérimentaux récents.

I. — Historical Review.

Ferromagnetic resonance absorption was discussed theoretically (Gans and Loyarte [1]; Dorfmann [2]) before its experimental discovery by Griffiths [3] in the Clarendon Laboratory in Oxford in 1946. In particular the theoretical paper by Landau and Lifshitz [4] written in Kharkov in 1935 provides a foundation from which, after certain essential modifications, many of the later results can be derived. After the first observation of ferromagnetic resonance the development of the subject was perhaps more strongly affected by contemporary work in the fields of nuclear and electronic paramagnetic resonance, than by the earlier thinking on the subject.

Resonance Equations. — The pioneer paper by Griffiths gives the results of resonance absorption experiments at several microwave frequencies on thin films of iron, cobalt and nickel. If his results are interpreted in terms of the Larmor equation connecting resonance frequency and applied field :

$$\omega_0 = g\frac{e}{2mc}H, \tag{1}$$

we are led to values of the spectroscopic splitting factor g which are considerably too high, sometimes as high as 12, while the g-value for electron spin is 2.00.

The derivation of Equation (1) is based on the equation of motion

$$\frac{\mathrm{d}\mathbf{J}}{\mathrm{d}t} = \mathbf{M}\times\mathbf{H}, \tag{2}$$

where $\mathbf{J}$ is the angular momentum per unit volume and $\mathbf{M}$ is the magnetization. We suppose that

$$\mathbf{M} = \gamma\mathbf{J}, \tag{3}$$

where γ is the magnetomechanical ratio and is equal to $\frac{e}{mc}$ for electron spin. If we set $\mathbf{H}$ equal to the applied field H_z we have

$$j\omega M_x = \gamma M_y H_z, \tag{4}$$
$$j\omega M_y = -\gamma M_x H_z; \tag{5}$$

these equations may be solved for M_x, giving

$$(-\omega^2 + \gamma^2 H_z^2)M_x = 0, \tag{6}$$

so that the resonance frequency is given by

$$\omega_0 = \gamma H_z.$$

This means that the energy absorption from an incident $r-f$ field of frequency ω_0 will go through a maximum when the static field intensity is equal to $\frac{\omega_0}{\gamma}$. We have neglected demagnetizing effects in reaching the above result.

In the actual experimental arrangement employed by Griffiths and most subsequent workers there are appreciable demagnetizing effects which act to shift the resonance frequency. We consider a ferromagnetic sheet whose surface is the plane $y = 0$, and which is subjected to a strong static field H_z. The essential point is that we must explicitly take into account the demagnetizing field $H_y = -4\pi M_y$ which results when in the course of the precessional motion of the spin system there occurs a magnetization component normal to the plane of sheet. The equations of motion become

$$j\omega M_x = \gamma(M_y H_z + 4\pi M_y M_z) = \gamma B_z M_y, \tag{7}$$
$$j\omega M_y = -\gamma M_x H_z, \tag{8}$$

giving [5, 6]

$$\omega_0 = \gamma(B_z H_z)^{\frac{1}{2}} = g\frac{e}{2mc}(B_z H_z)^{\frac{1}{2}}. \tag{9}$$

When this equation is used to interpret the results

of Griffiths we find g-values often in the vicinity of 2.1 to 2.2, which is somewhat closer to our original expectation. The results are exhibited in figure 1. A typical resonance curve is shown in figure 2, from the work of Yager and Bozorth [7] on Supermalloy.

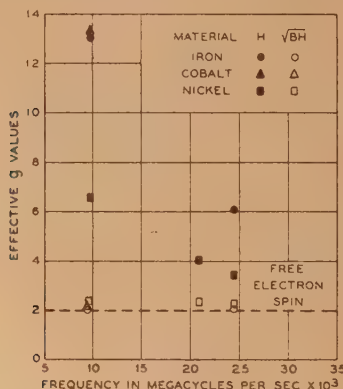


Fig. 1. — Summary of data of Griffiths on ferromagnetic resonance in plane specimens : comparison of effective g values as calculated using H and $(BH)^{\frac{1}{2}}$ in the resonance equation. Notice that $(BH)^{\frac{1}{2}}$ gives g values independent of frequency and close to the free electron value 2.

The resonance frequency depends in general on the form of the specimen, and we have a simple result only when the specimen is in the form of a general ellipsoid, and here only when the dimensions of the specimen are small enough in relation to the skin depth and to the wavelength in the material so that the $r-f$ field penetrates uniformly and so that the phase of the $r-f$ field is substantially the same throughout the specimen. In the case of a plane specimen these requirements may be relaxed, however, for geometrical reasons. The resonance frequency in an ellipsoid with demagnetizing factors N_x, N_y, N_z with the static magnetic field in the z-direction is given by

$$\omega_0 = \gamma \left\{ [H_z + (N_x - N_z) M_z][H_z + (N_y - N_z) M_z] \right\}^{\frac{1}{2}}. \quad (10)$$

This relation reduces in the case of a sphere to

$$\omega_0 = \gamma H_z, \quad (11)$$

which was first verified experimentally by Hewitt [8]. The predictions of Equation (10) regarding parallel and perpendicular orientations of a plane specimen were verified by Kittel, Yager and Merritt [9]. Other experiments with spherical specimens of ferrites have been performed by Beljers [20] and Yager, Galt, Merritt, Wood and Matthias [26].

The resonance frequency in a ferromagnetic single cristal will depend on the angle the magnetization makes with the crystal axes, as a result of the magnetocrystalline anisotropy energy. In the (001) plane of a cubic crystal we have

$$\omega_0 = \gamma \left\{ \left[H_z + (N_x - N_z) M_z + \frac{2 K_1}{M_z} \cos 4\theta \right] \times \left[H_z + (N_y - N_z) M_z + \frac{K_1}{M_z} \left(\frac{3}{2} + \frac{1}{2} \cos 4\theta \right) \right] \right\}^{\frac{1}{2}}, \quad (12)$$

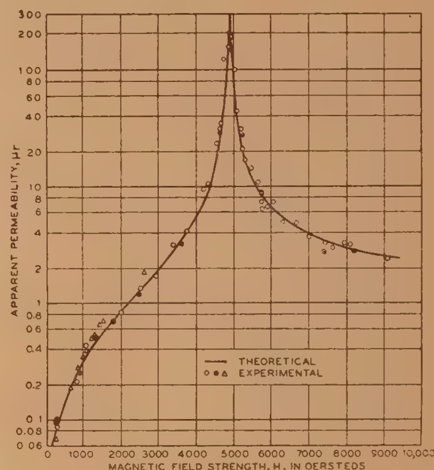


Fig. 2. — Resonance curve for Supermalloy, according to Yager and Bozorth; the apparent permability is plotted on a logarithmic scale.

where θ is the angle between the z-axis and the [100] direction. In the (011) plane we have, according to Bickford [10]

$$\omega_0 = \gamma \left\{ \left[H_z + (N_x - N_z) M_z + \frac{K_1}{M_z} (2 - \sin^2\theta - 3 \sin^2 2\theta) \right] \times \left[H_z + (N_y - N_z) M_z + \frac{2 K_1}{M_z} \left(1 - 2 \sin^2\theta - \frac{3}{8} \sin^2 2\theta \right) \right] \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (13)$$

where θ is the angle between the z-axis and a [100] direction. It must be emphasized that the above equations are valid only when the static field is sufficiently large that the magnetization may be considered to be oriented approximately in the direction of the static field; that is, we must have $H_z \gg \frac{K}{M_z}$.

The anisotropy effect in a single crystal was first verified experimentally by Kip and Arnold [11], who worked in the (001) plane of a Si — Fe crystal. They did experiments at two wavelengths, near 1 cm and 3 cm. At 1 cm $H \gg \frac{K}{M}$, and the predictions

of the theory were confirmed; but at 3 cm $H \approx \frac{K}{M}$ and the simple theory is no longer applicable. At 3 cm two resonance peaks were found for certain orientations, and this result was explained satisfactorily by considering the deviations of the magnetization from the direction of the static field.

Thus far our discussion has been based on classical theory. One expects classical theory to be applicable as the quantum numbers of the entire system are extremely large. It is, however, reassuring that quantum-mechanical calculations have been carried out which lead to the same resonance conditions. A most exhaustive investigation of the quantum-mechanical problem has recently been made by Van Vleck [12], who discusses the shape and anisotropy effects as well as considering line width and g-values. This treatment is of particular value in exhibiting the approximations which must be made in order that the quantum theory results be equal to the classical results. Other quantum-mechanical treatments have been given by Polder [13], Richardson [14], and Luttinger and Kittel [15].

The latter paper gives perhaps the simplest method by which one can see that the Zeeman eigenvalues are in fact displaced by demagnetizing effects in the manner predicted by classical theory, as in Equation (10). The classical macroscopic Hamiltonian of the system is

$$H = -M_z H_z V + \frac{1}{2}(N_x M_x^2 + N_y M_y^2 + N_z M_z^2) V, \quad (14)$$

where V is the volume of the specimen. This equation may be rewritten to give the quantum-mechanical Hamiltonian

$$H = aJ_z + bJ_x^2 + cJ_y^2, \quad (15)$$

where the J's are angular momentum operators. We let H operate on the function

$$\psi = \sum_{m=-j}^{j} p_m u_m^j, \quad (16)$$

where the u_m^j are eigenfunctions of the operators J^2, J_x. We are thus led to a difference equation on the p's; the difference equation is then approximated by a differential equation. The differential equation is essentially that for a harmonic oscillator, and gives equally spaced eigenvalues with the separation

$$\Delta E = g\mu_B\{[H_z + (N_x - N_z)M_z] \times [H_z + (N_y - N_z)M_z]\}^{\frac{1}{2}}, \quad (17)$$

which is just the classical result.

Theory of g and g'. — It was a surprising and puzzling result of the ferromagnetic resonance experiments that they led to g values appreciably higher than the values obtained from gyromagnetic experiments, such as the Barnett and Einstein-de Haas experiments. The situation now appears somewhat improved, as it has been shown that the resonance experiments do not in principle measure precisely the same quantity as the gyromagnetic experiments. The theoretical situation is not yet entirely satisfactory, and on the experimental side there is an unfortunate lack of agreement in the results of gyromagnetic experiments carried out by different observers. It would be of considerable importance to resolve the existing gyromagnetic discrepancies.

We now look more deeply into the philosophy underlying the two types of experiment. In a gyromagnetic experiment we determine the *magnetomechanical factor* g' by the equation

$$g' \frac{e}{2mc} = \frac{\Delta M}{\Delta J}, \quad (18)$$

where M is the magnetization and J the angular momentum per unit volume. For convenience we shall imagine that we are always dealing with unit volume of material. Now the total ΔJ is zero by conservation of angular momentum, but we actually observe the angular momentum ΔJ_{lat} of the lattice, while

$$\Delta J_{tot} = \Delta(J_{lat} + J_{spin} + J_{orb}) = 0, \quad (19)$$

the terms J_{spin} and J_{orb} being the angular momenta associated with the spin and orbital motion of the electrons. Now we may similarly decompose the magnetization :

$$\Delta M_{tot} = \Delta(M_{lat} + M_{spin} + M_{orb}), \quad (20)$$

but M_{lat} may be neglected as the angular velocity of the lattice is always negligible in comparison with the electronic angular velocity. We have then the result that g' is determined by the equation

$$g' \frac{e}{2mc} = \frac{\Delta(M_{spin} + M_{orb})}{\Delta(J_{spin} + J_{orb})}. \quad (21)$$

Now we know that

$$\frac{M_{spin}}{J_{spin}} = \frac{e}{mc}, \quad (22)$$

$$\frac{M_{orb}}{J_{orb}} = \frac{e}{2mc}, \quad (23)$$

so that if we imagine

$$J_{orb} = \varepsilon J_{spin}, \quad (24)$$

where $\varepsilon \ll 1$, we have the result

$$g' \cong 2 - \varepsilon. \quad (25)$$

In a resonance experiment we determine the *spectroscopic splitting factor* g by the equation

$$g \frac{e}{2mc} = \frac{\Delta M}{\Delta J}. \quad (26)$$

Now in a magnetic dipole transition

$$\Delta J_{tot} = \hbar. \tag{27}$$

while for first-order approximation wave functions including spin-orbit interaction

$$\Delta J^z_{spin} = \hbar, \tag{28}$$

$$\Delta J^z_{orb} = \varepsilon \hbar, \tag{29}$$

so that we must have

$$\Delta J^z_{lat} = -\Delta J^z_{orb} = -\varepsilon \hbar. \tag{30}$$

Therefore

$$g \frac{e}{2\,mc} = \frac{\Delta M_{tot}}{\Delta J_{tot}} \simeq \frac{\Delta(M_{spin} + M_{orb})}{\Delta J_{spin}} \tag{31}$$

which should be compared with Equation (28) for g'. We have further

$$g \simeq 2 + \varepsilon \tag{32}$$

so that $g + g' = 4$, or

$$g - 2 \simeq 2 - g', \tag{33}$$

as given independently by Van Vleck [12] in considerable generality and by the present author [16] for a particular model.

Equation (33) is approximately verified by experiment to the extent that g is usually greater than 2 while g' is usually less than 2, but there remains the unsolved problem that $g - 2$ is usually greater than $2 - g'$. Numerical results are given in Table I.

TABLE I.

Comparison of representative experimental values of spectroscopic splitting factor (g) and magnetomechanical ratio (g') for ferromagnetic substances (1).

	Microwave Resonance g.	Gyromagnetic Experiments g'.
Iron	2.12–2.17	1.93
Cobalt	2.22	1.87
Nickel	2.2	1.92
Magnetite	2.20	1.93
Heusler alloy	2.01	2.00
Permalloy	2.07–2.14	1.91
Supermalloy	2.12–2.20	–

(1) The values of g' are taken from the summary by S. J. BARNETT, *Proc. Am. Acad.*, 1944, **75**, 109. The values of g are based largely on J. H. E. Griffiths, reference [3] and unpublished data kindly communicated by Dr. Griffiths; also on various papers and unpublished measurements by W. A. Yager and his collaborators, to which detailed reference is made in the text. The value of g for magnetite is from L. R. BICKFORD, *Phys. Rev.*, 1949, **76**, 137. For Permalloy, g is from Kip and Arnold, unpublished.

We have made above a statement about the properties of the first order wave functions for a state with no orbital degeneracy, but including spin-orbit coupling as a perturbation. For a proof of the statement the reader is referred to the papers just cited, and also to the paper by Gorter and Kahn [17]. The original suggestion that g might differ from g' in the ferromagnetic case was made by Polder [13] and Van Vleck [18].

The quantity ε which determines the amount of orbital momentum mixed in with the spin is given by an expression of the form

$$\varepsilon = \frac{C\lambda}{\Delta}, \tag{34}$$

where C is a constant of the order of unity, λ is the spin-orbit coupling constant, and Δ is an energy level separation of the order of the separation in the solid of energy levels which were coincident in the free ion. The coupling constant λ is positive for an electronic shell less than half full, and negative for a shell more than half full. We then expect ε to be positive, and g therefore > 2, for paramagnetic salts containing Fe^{++}, Co^{++}, Ni^{++}, and Cu^{++} ions, and this is generally confirmed by experiment; ε is also positive for the ferromagnetic metals Fe, Co and Ni, and the alloys thereof which have been investigated. In Heusler alloy (Cu_2AlMn) $g \simeq g' \simeq 2$, and this is what would be expected on the naive picture that Mn^{++} ions are here the principal carriers of the magnetic moment, as Mn^{++} has a half-filled $3\,d$ shell.

« **Anti-resonance** » **point.** — It was pointed out by Yager [23] that when the results of a resonance experiment are plotted as log μ_R vs H a well-defined minimum is frequently exhibited at low field strengths, as well as the usual maximum at higher fields. For a plane specimen with the static field parallel to the plane, Yager gives in the limit of small damping

$$\omega_{min} = \gamma B_z, \tag{35}$$

which may be compared with the familiar expression for the point of maximum μ_R :

$$\omega_{max} = \gamma (B_z H_z)^{\frac{1}{2}}. \tag{36}$$

The point of minimum μ_R corresponds physically to $4\pi M_x$ being equal to H_x, but 180° out of phase, so that the microwave induction $B_x \simeq 0$; in other words, we have a field but no flux. The expression for the minimum is of considerable use in situations where it is not convenient to determine the saturation magnetization by ordinary methods; one may then solve Equations (35) and (36) for both M_s and γ, as was done for example by Yager and Merritt [19].

It is easy to derive the general condition for the minimum. The $r - f$ susceptibility is, neglecting damping,

$$\chi_r = \frac{\chi_0}{1 - \left(\frac{\omega}{\omega_0}\right)^2}, \tag{37}$$

where ω_0 is given by Equation (10) and

$$\chi_0 = \frac{M_z}{H_z + (N_x - N_z) M_z};$$

now μ_x will be zero when $\chi_x = -\frac{1}{4\pi}$, so that the condition for $\mu_x = 0$ becomes

$$\omega_{\min}^2 = (1 + 4\pi\chi_0)\,\omega_0^2, \tag{38}$$

or

$$\omega_{\min} = \gamma\,\{[H_z + 4\pi M_z + (N_x - N_z) M_z] \times [H_z + (N_y - N_z) M_z]\}^{\frac{1}{2}}. \tag{39}$$

Special cases follow :

Plane, H parallel plane : $\omega_{\min} = \gamma B_z$; (40)

Plane, H perpendicular plane : $\omega_{\min} = \gamma [H_z (H_z - 4\pi M_z)]^{\frac{1}{2}}$; (41)

Sphere : $\omega_{\min} = \gamma [(H_z + 4\pi M_z) H_z]^{\frac{1}{2}}$. (42)

The minimum in the plane parallel case is illustrated by figure 3, which was obtained with Heusler alloy by Yager and Merritt [19].

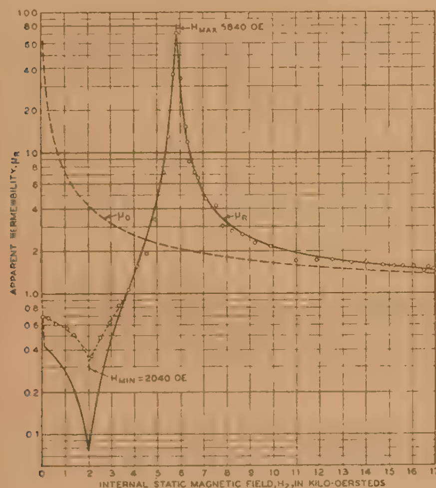


Fig. 3. — Ferromagnetic resonance in Heusler alloy, according to Yager and Merritt; note the minimum in the apparent permeability.

Line width. — The first task in the investigation of line width is to set up a suitable form of a relaxation expression to be included in the equations of motion, a form which will give an adequate representation of the experimental results. The first attempt was to write

$$\frac{d\mathbf{M}}{dt} = \gamma\,\mathbf{M} \times \mathbf{H} - \lambda'(\mathbf{M} - \chi_0 \mathbf{H}), \tag{43}$$

but this was shown by Yager (1949) to fit the experimental results at one frequency as H is varied only if λ' is taken proportional to H. It is more satisfactory to write

$$\frac{d\mathbf{M}}{dt} = \gamma\,\mathbf{M} \times \mathbf{H} - \lambda \left[\frac{(\mathbf{H}\mathbf{M})\mathbf{M}}{M^2} - \mathbf{H}\right]; \tag{44}$$

it is easily verified that the relaxation term is always perpendicular to M, so that the absolute magnitude of the total magnetization does not vary. The constant λ has the dimensions of a frequency and will be called the *relaxation frequency*. The relation between λ' and λ is readily seen to be given by

$$\lambda' M_z \simeq \lambda H_z. \tag{45}$$

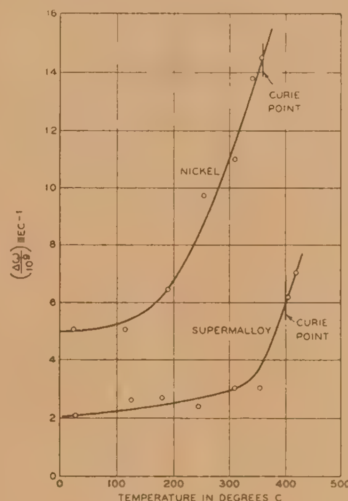


Fig. 3 *a*. — Line width in nickel and Supermalloy, as a function of temperature (Bloembergen).

In the interpretation of experimental results in ferromagnetic resonance one must always bear in mind that the actual resonance curves may be broadened not only by genuine relaxation effects, but also by crystalline anisotropy effects in polycrystalline specimens, and by local and surface strains and inhomogeneities in both polycrystalline and single crystal specimens; in alloys there may also be « unnatural » sources of broadening associated with variations in the order-disorder structure.

Experimental values of γ determined by Yager are given in Table II. Studies by Bloembergen will be referred to below.

The progress which has been made in the theoretical explanation of line width consists in showing that the several mechanisms for which calculations have been made fail entirely to account for the observed width. Akhieser [32] has calculated spin-spin and spin-lattice relaxation effects on the basis of magnetic dipole interactions between electrons;

this calculation leads to relaxation frequencies much lower than observed; Van Vleck [12] has confirmed this tendency with a calculation which bears rather more directly on the experimental situation than does Akhieser's calculation, which has been criticized by Polder [13].

TABLE II.

Experimental values of Relaxation Frequency λ, from Measurements by W. A. Yager.

Material.	Frequency (Mc).	M_s.	H_z (res).	λ (sec⁻¹).
Supermalloy ..	23932	630	4835	1.43×10^8
	9311	630	1043	1.97×10^8
Nickel	23906	490	5325	3.2×10^8
Heusler alloy ..	23880	510	5840	1.3×10^8

It is not surprising that magnetic dipole interactions do not account for the observed line-width, as it is well known that such interactions fail to account for the observed magnetostriction, which also results from interaction between magnetization direction and elastic strain.

Exchange interaction. — The effect of exchange forces on ferromagnetic resonance has recently been treated [24]. In a uniformly magnetized specimen exchange forces have no effect on the resonance frequency, as a consequence of the fact that the magnetization operator $\sum_i S_i^z$ commutes with the exchange operator $\sum_{i,j} \mathbf{S}_i \mathbf{S}_j$; in classical language, the Weiss molecular field $\mathbf{H}_w = q\mathbf{M}$ is always parallel to the magnetization $\mathbf{M}$, and hence the torque $\mathbf{M} \times q\mathbf{M}$ must vanish. But in metallic specimens the microwave field penetrates only to a depth of 10^{-5} to 10^{-4} cm, so that the $r-f$ component of the magnetization is non-uniform, and the exchange energy will play a role in determining the resonance frequency and line width. The effects will in general be of importance only in pure metals at low temperatures, where the skin depth is considerably smaller than at room temperatures.

We write the exchange energy density as [25]

$$f_{ex} = \left(\frac{A}{M_s^2}\right)(\nabla \mathbf{M} \, \nabla \mathbf{M}). \qquad (46)$$

where $A = \frac{2JS^2}{a} = 2.0 \times 10^{-6}$ ergs : cm for iron. The shift for the plane parallel arrangement is found to be

$$H_s \;\; \frac{1}{\delta \;\; M} \qquad (47)$$

where δ is the classical depth for permeability $2\mu_2$; here $\mu = \mu_1 - j\mu_2$. There are contributions to the line width of the same order of magnitude as the field shift. At room temperature the effect in pure iron is only of the order of [illegible] oersteds at 2 400 mc : s, but may be of the order of [illegible] to 1000 œrsteds at liquid hydrogen temperature.

II. — Recent Experimental Results.

Line width and g-values at elevated temperatures. — N. Bloembergen [22] has recently investigated the temperature dependance of the g-value and the line width in nickel and supermalloy from room temperature to above the Curie point. This

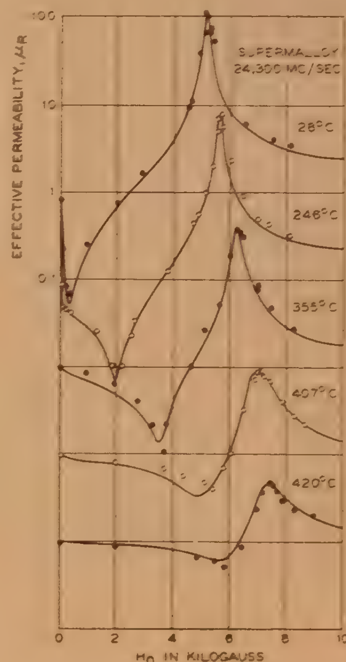


Fig. 4. — Resonance curves vs. temperature for Supermalloy, according to Bloembergen.

marks the first observation of resonance in the paramagnetic region above the Curie point of normal ferromagnetic materials. Bloembergen found that the g-value is independent of temperature within the limit of error (2 per 100), with $g = 2.12$ for supermalloy and 2.20 for nickel.

The results of the line width determinations at 24 400 mc : s are plotted in figure 3 *a*. The width $\Delta\omega$, which is equal to $\frac{1}{T_2}$ in Bloembergen's notation, is half the width in frequency between the points where the imaginary part of the susceptibility has dropped to half its maximum value. The absorption is found to be continuous across the Curie

point in both materials. The Curie point is [illegible] C in nickel and about 400° C in supermalloy. The resonance curves in supermalloy at various temperatures are plotted in figure 4. The plane parallel arrangement was used.

Magnetite crystal at low temperatures. L. R. Bickford [10] has studied ferromagnetic resonance in an artificial crystal of magnetite (Fe_3O_4) at low temperatures, and from microwave

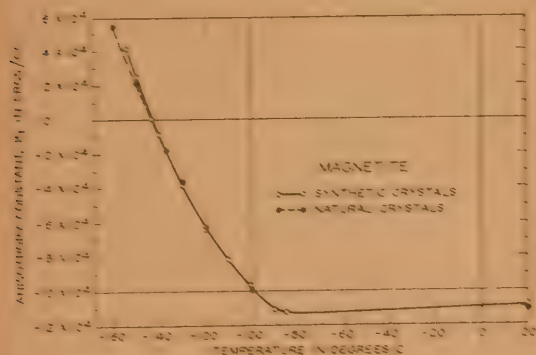


Fig. 5. — Anisotropy constant K_1 of magnetite vs. temperature, from microwave measurements by Bickford.

measurements alone he has determined the crystalline anisotropy constant as a function of temperature; he has also contributed to theun derstanding of the transition which magnetite undergoes at — 160° C (113° K), characterized by anomalous effects in specific heat, magnetization and electrical conductivity.

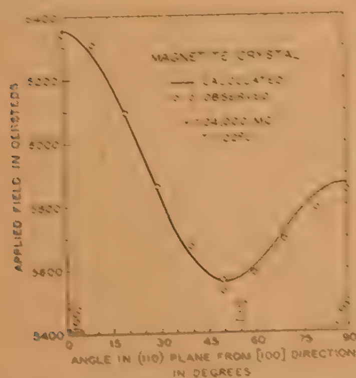


Fig. 6. — Dependence of resonance field on crystal orientation, for magnetite at a fixed frequency (Bickford).

At room temperature, values of $g = 2.12$ and $K_1 = -1{,}10 \times 10^5$ ergs : cc were obtained.

It was found that below about — 90° C the absolute value of K_1 decreases with decreasing temperature, as shown in figure 5, reaching zero at about — 143° C. Between — 143° C and the transition point K_1 is positive and increases with decreasing temperature. The g-value was found to decrease gradually with temperature. A typical plot of the angular variation of the resonance field is given in figure 6.

The behavior of magnetite in the resonance experiments below the transition indicates that the magnetic symmetry is uniaxial in this region. Below the transition the magnetic axis is the [100] direction most nearly parallel to a strong magnetic field applied to the crystal as it is cooled through the transition. At temperatures not far below the transition it was found to be possible to change the magnetic axis from one [100] direction to another by means of a strong magnetic field.

Nickel ferrite crystals. — Yager, Galt and their collaborators [26] have recently carried out resonance experiments on small spheres of nickel ferrite $NiO\text{-}Fe_2O_3$ cut out from single crystals. The

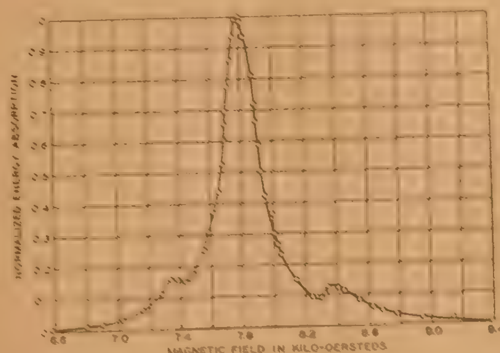


Fig. 7. — Resonance curve for nickel ferrite single crystal in form of sphere 0,10 cm diameter (Yager, Galt, Merritt, Wood and Matthias).

frequency was about 24 000 mc : s, and the observations were made at room temperature. The anisotropy constant was determined from the variation of resonance field as a function of crystallographic orientation. The easy direction was found to be [111], as in magnetite, and $K_1 = -6{,}0 \times 10^4$ ergs : cc.

The first sphere measured was 0,10 cm in diameter, and it was found here that for every orientation of the crystal the resonance consisted of a main line and one satellite on either side, figure 7. The satellites are explained as caused by cavity-type electromagnetic resonances in the sphere. The idea is that as we go up the permeability resonance curve we pass through values of $(\varepsilon\mu)^{\frac{1}{2}}$ sufficiently

large so that the half-wavelength of the radiation in the material is of the order of the diameter of the specimen, and near this point we expect a cavity type resonance. It is not possible to verify this explanation directly, as the dielectric constant ε is not known for nickel ferrite, but the order of

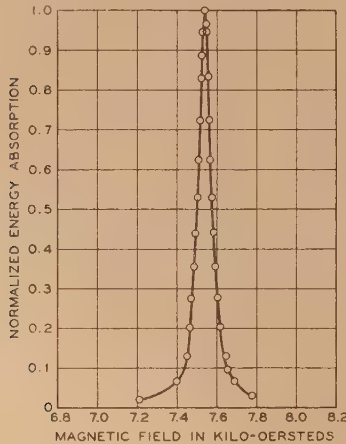


Fig. 8. — Same as figure 7, except that sphere is 0.038 cm in diameter. Difference between curves is ascribed to electromagnetic cavity-type resonance effects in the larger sphere.

magnitude of the required wavelength in the material appears to be reasonable. The explanation can be tested, however, by measurements on a much smaller sphere, as for a sufficiently small sphere at the same frequency one would not expect cavity resonances to be possible. Measurements on a sphere about 0.038 cm in diameter showed in fact only a single resonance peak, figure 8.

III. — Frequency Dependence of Initial Permeability.

Our recent understanding of the ferromagnetic resonance effect enables us to explain the principal aspects of the frequency dependence of the permeabiliy of ferromagnetic materials under conditions of normal usage, in which there is no static or biasing field present. The discussion is particularly simple in the case of high-resistivity ferromagnetic substances, such as the ferrites, as here we may neglect entirely eddy current effects, even on a microscopic scale. We first discuss frequency dependence in such substances; it is also assumed that the measurements are interpreted in such a way that the true magnetic permeability is obtained, quite separate from dielectric effects, especially geometrical resonance effects.

The average permeability of a polycristalline material may be written as

$$\mu - 1 = 4\pi(\chi_{\rm rot} + \chi_{\rm disp}), \tag{48}$$

where $\chi_{\rm rot}$ is the average susceptibility associated with rotation of magnetization within the domains, and $\chi_{\rm disp}$ is the average susceptibility associated with displacement of domain boundaries. At very low frequencies both $\chi_{\rm rot}$ and $\chi_{\rm disp}$ will contribute to the permeability; the two terms will, however, depend on frequency in different ways. In some cases it is possible experimentally to separate the two types of dispersion.

The rotational susceptibility is determined largely by the crystalline anisotropy energy, or in some cases by strain energy and the magnetostrictive constants. In either situation there will be an effective anisotropy energy density K which determines the magnitude of the rotational susceptibility, according to the classical relation

$$\chi_{\rm rot} \approx \frac{M_s^2}{K}, \tag{49}$$

where M_s is the saturation magnetization. There may be in special cases demagnetizing effects which will change the susceptibility appreciably, but we shall suppose that the average rotational susceptibility at zero frequency in a randomly-oriented polycrystalline specimen is given by

$$\chi^0_{\rm rot} = \frac{M_s^2}{3K}. \tag{50}$$

This definition corresponds to the use of $\frac{2K}{M_s}$ as the effective anisotropy field.

The frequency variation is given, using Equations (44) and neglecting all demagnetizing effects, by

$$\frac{\chi_{\rm rot}(\omega)}{\chi^0_{\rm rot}} = \frac{\omega_0^2 + \left(\frac{\lambda}{\chi'}\right)\left(j\omega + \frac{\lambda}{\chi'}\right)}{\omega_0^2 + \left(j\omega + \frac{\lambda}{\chi'}\right)^2}, \tag{51}$$

where χ' is an average rotational susceptibility approximately equal to $\chi^0_{\rm rot}$; and the resonance frequency in the anisotropy field is

$$\omega_0 = \gamma\left(\frac{2K}{M_s}\right) = \frac{2\gamma M_s}{3\chi^0_{\rm rot}}. \tag{52}$$

The sharpness of the resonance depends on the value of the ratio

$$\frac{\omega_0}{\frac{\lambda}{\chi^0_{\rm rot}}} = \frac{2\gamma M_s}{3\lambda}; \tag{53}$$

that is, if the resonance frequency in the field M_s is much greater than the relaxation frequency λ the resonance will be well defined, and vice versa. In actual materials intermediate cases occur most commonly, but sometimes the rotational dispersion

resembles a resonance process. In the two limiting cases the Equation (51) assumes the form :

$\lambda \ll \gamma M_s$; resonance

$$\frac{\chi_{\text{rot}}(\omega)}{\chi^0_{\text{rot}}} \sim \frac{1}{1 - \left(\frac{\omega}{\omega_0}\right)^2}, \tag{54}$$

$\lambda \gg \gamma M_s$; relaxation

$$\frac{\chi_{\text{rot}}(\omega)}{\chi^0_{\text{rot}}} \simeq \frac{1}{1 + j\frac{\omega\chi^0_{\text{rot}}}{\lambda}}. \tag{55}$$

The displacement susceptibility at low frequencies is determined by the restoring force tending to return the boundary wall to its equilibrium position, and by the number of walls intercepting a line of unit length. We suppose that the restoring force per unit area of wall is $-q\Delta x$; the magnetizing pressure is $2M_s(\Delta H)$, so that

$$\Delta x = \frac{2M_s(\Delta H)}{q}. \tag{56}$$

The magnetization change is

$$\Delta M = 2M_s\eta\,\Delta x, \tag{57}$$

where η is the average number of boundaries per unit length. Thus

$$\chi^0_{\text{disp}} = \frac{4M_s^2\eta}{q}. \tag{58}$$

It was first shown by Landau and Lifshitz [4] that there is a frictional term in the equation of motion of a boundary, of such a nature that in the absence of a restoring force the wall velocity is given by

$$\frac{v}{H} = (\gamma^2 M_s^2 + \lambda^2)\frac{\left(\frac{A}{K}\right)^{\frac{1}{2}}}{\lambda M_s}, \tag{59}$$

where $\left(\frac{A}{K}\right)^{\frac{1}{2}}$ is the usual wall-thickness parameter; it is near the order of magnitude of the wall thickness, but somewhat smaller [25, 30]. A simple derivation of Equation (59) has been given Kittel [38].

The complete equation of boundary motion is

$$\Delta H = \left(\frac{q\,\Delta x}{2M_s}\right) + \frac{j\omega\,\Delta x}{G}, \tag{60}$$

where in Equation (59)

$$G = \frac{v}{H} = (\gamma^2 M_s^2 + \lambda^2)\frac{\left(\frac{A}{K}\right)^{\frac{1}{2}}}{\lambda M_s}. \tag{61}$$

We have then

$$\Delta x = \frac{\Delta H}{\frac{q}{2M_s} + \frac{j\omega}{G}}, \tag{62}$$

or

$$\chi_{\text{disp}} = \frac{2M_s\eta}{\frac{q}{2M_s} + \frac{j\omega}{G}}; \tag{63}$$

further

$$\frac{\chi_{\text{disp}}}{\chi^0_{\text{disp}}} = \frac{1}{1 + j\omega\frac{\chi^0_{\text{disp}}}{2M_s\eta G}}; \tag{64}$$

This result [31] shows that the displacement susceptibility has a frequency dependence of the relaxation type, with relaxation frequency

$$\Lambda = \frac{2M_s\eta G}{\chi^0_{\text{disp}}}. \tag{65}$$

We estimate the order of magnitude of Λ by taking $M_s \sim 10^2$, $\eta \sim 10^3$, $\chi^0_{\text{disp}} \sim 10^2$; and a rough estimate gives $G \sim 10^3$ cm : s : œrsted, so that $\Lambda \sim 10^7$ cycles : s, although in high permeability materials Λ may be very much less than one Mc : s.

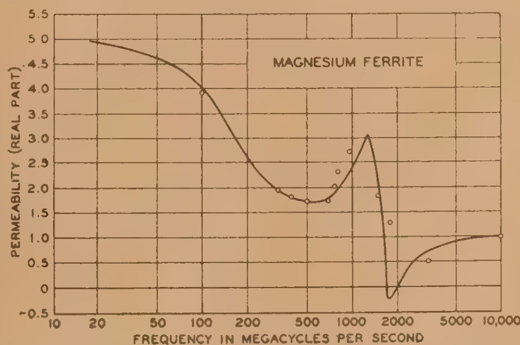


Fig. 9. — Frequency dependence of permeability in magnesium ferrite, according to Welch, Nicks, Fairweather and Roberts.

The most complete measurements available to the author on frequency dependence in ferrites are these of Welch, Nicks, Fairweather and Roberts [29] on magnesium ferrite. Their results are shown in figure 9. One may also refer to work by Birks [21].

Relationship between frequency and permeability. — We have from Equation (52)

$$\omega_0\chi^0_{\text{rot}} = \frac{2\gamma M_s}{3} = \left(\frac{ge}{3mc}\right)M_s \tag{66}$$

where ω_0 is the rotational resonance frequency and γ is the magnetomechanical ratio. This relation was first stated by Snœk [28], although in incomplete form, as he does not point out that it is not the total susceptibility, but only the rotational susceptibility, with which the equation is concerned. Now at high frequencies we are often concerned only with the rotational part of the susceptibility, as the displacement contribution often drops out first. Equation [66] therefore

conveys the interesting and technically important result that the product of the « maximum usable frequency » by the « effective high-frequency permeability » of a material is essentially a constant, dependent for practical purposes only on the saturation magnetization. We have approximately

$$(\mu_{rf}-1)f_0 \approx 2B_s \text{ Mc.} \tag{67}$$

This relation is plotted in figure 10, and there are included several experimental data, which are seen to be in fair agreement with the theory.

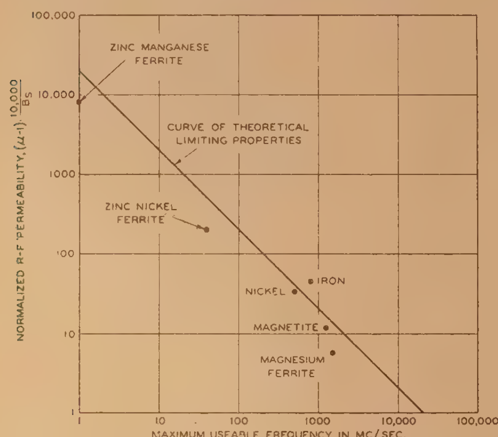


Fig. 10. — Plot for several materials of maximum usable frequency vs. effective high frequency permeability.

We pause to note that for $\gamma M_s \gg \lambda$,

$$G \simeq \gamma^2 M_s \frac{\left(\frac{A}{\lambda}\right)^{\frac{1}{2}}}{\lambda},$$

and using Equation (65),

$$\frac{\Lambda}{\lambda} \cong \left(\frac{\gamma^2 M_s^2}{\lambda^2}\right)\left[\frac{2\eta\left(\frac{A}{K}\right)^{\frac{1}{2}}}{\chi^0_{\text{disp}}}\right]; \tag{68}$$

if we take as a numerical example $\frac{\gamma M_s}{\lambda} = 3$, $\eta = 10^3$. $\left(\frac{A}{K}\right)^{\frac{1}{2}} = 3 \times 10^{-6}$, and $\chi^0_{\text{dlps}} = 10^2$, we have

$$\frac{\Lambda}{\lambda} \sim 6 \times 10^{-4} \tag{69}$$

which suggests that Λ may often be less than λ; further, for the same numerical values,

$$\frac{\Lambda}{\omega_0} \sim 2 \times 10^{-9}; \tag{70}$$

so that the displacement susceptibility may drop out with increasing frequency before the rotational susceptibility.

We note further that Equation (65) gives a relation involving $\Lambda\chi^0_{\text{disp}}$ which is parallel in function to the relation (66) involving $\omega_0\chi^0_{\text{rot}}$, but appreciably more complicated and thus less useful.

Rado, Wright and Emerson [37] have suggested independently in connection with their measurements on a magnesium ferrite " Ferramic A " that the permeability may be broken down into rotational and displacement contributions. In their material the wall damping is unusually low, and they accordingly find definite effects of the wall inertia term calculated by Döring [27]. This marks the first time that the inertial effects of wall motion have been observed. The condition for the resolution of the inertial term is given as, approximately,

$$\left(\frac{\lambda}{\gamma M_s}\right)^2 < \frac{\delta\eta}{2\pi\chi^0_{\text{disp}}}. \tag{71}$$

Dispersion in conducting materials. — In conducting materials the wall movements are damped out for the most part at lower frequencies [33] than in the ferrites. This is the result of eddy currents in the material. At high frequencies the magnetization is expected to be attribuable principally to domain rotation. One may cite the measurements of Johnson, Rado and Maloof [34], for example, who find that in iron 200 mc : s magnetization by rotation is the dominant effect. Another confirmation is offered by the reasonably good agreement of Equation [67] with the data on conducting materials.

It seems probable then that the higher frequency relaxation effects are associated with rotational relaxation, rather than with eddy current effects previously suggested by several workers [35], including the present author [36]. It is also unlikely that effects of the inertia of domain boundaries [27] are important here, as the frictional terms in the equation of motion of a Bloch wall are dominant in conducting materials and serve to eliminate wall motion at relatively low frequencies.

Acknowledgments. — I wish to express my indebtedness to my colleague W. A. Yager for his kindness in making available various unpublished results, and thanks are also due to Professor J. H. Van Vleck and Dr N. Bloembergen for friendly discussions of the ferromagnetic resonance problem. The writing of this paper has been facilitated by the constant assistance of J. G. Walker and Miss Phyllis Brown. The drawings were kindly produced by the Research Drafting Department under E. H. Hasbrouck.

Remarque de M. Bates. — I only wish to say that Dr Standley at Nottingham has found a preliminary value of g for MnAs by the method of ferromagnetic

resonance of about 2.6; it is certainly greater than 2.5.

Remarque de M. Casimir. — Je propose d'adopter les notations de M. Kittel en désignant par g la valeur trouvée dans les expériences de résonance gyromagnétique et par g' les valeurs données par les expériences Einstein de-Haas ou Barnett.

Remarque de M. Roberts. — I would like to make three remarks on Dr Kittel's contribution : 1° *Regarding g values.* I have obtained in some magnesium and other ferrites, in powder form, with samples of a few mm³ dispersed across the wave guide cross-section, two resonance peaks as the transverse static field is increased. These two peaks are usually unequal in height and very broad, and suggest a splitting of energy levels of the magnetic ions in these ferrites. The direct interpretation of the results of high frequency measurements in terms of the g-factor alone can therefore lead to erroneous values. 2° Regarding the experimental line widths obtained in nickel and supermalloy, I wonder whether this could be accounted for in terms of a magnetic zero point energy such as Prof. Stoner has found, in effect, to be operative in preventing the complete parallel alignement of all spins at 0° K. 3° I should like to add new results to those shown in Dr Kittel's figure 9.

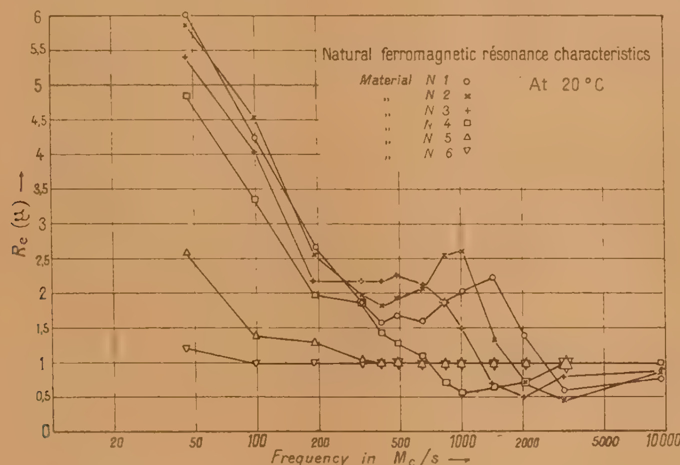


Fig. A.

These are shown in my figure A and refer to a range of Mg ferrites in which Fe is gradually replaced by Al. It is found in all cases that these curves can be matched by a relaxation term plus two damped resonance terms like Frenkel's damped resonance, these two terms being nearly equal and opposite in low frequency magnitude and differing slightly in resonance and damping frequencies. To complete the picture, a third Frenkel term should be added, to correspond with those spins which give the resultant low frequency magnetisation. The other two Frenkel terms then correspond with the two groups of Fe^{+++} spins which mutually cancel at low frequencies.

Remarque de M. Stoner. — I should like to report very briefly on some work at Leeds by Millership, Webster and others on the measurement of initial permeability of metallic ferromagnetics in the form of wires over a frequency range down to a wave length of 3 cm. It is essential to measure both the " resistive " and " inductive " permeabilities from which the " real " and " imaginary " components of the complex permeability may be determined. For iron the curves fit roughly, but not well, on the theoretical curves obtained by Becker. The fit is no better when a further theoretical term corresponding to resonance is introduced. For nickel, there are clear indications of resonance effects, no doubt because the anisotropy field frequency is in the range examined, while for iron it is too high. The work on some five ferromagnetic metals and alloys is nearing completion.

Remarque de M. Casimir. — There have been made some measurements at Delft by Miss van Leeuwen and pupils in cooperation with Kronig. Preliminary results have been published in " Physica " and one may look for further results.

Remarque de M. Went. — I should like to say a few words on the role of the rotational processes

and wall displacements in the magnetization process if sintered ferrites. It is well known that in metallic ferromagnetics the major contribution to the permeability at low amplitudes is due to reversible wall displacements. We have found (Went and Wijn, to be published) that in sintered ferrites the rotational processes are mainly active in the low amplitude region. The observations are the following. The initial permeability is virtually constant up to the frequency where precessional resonance sets in. While at larger amplitudes and low frequencies the permeability is usually considerably higher as a result of (irreversible) wall displacements, we find that, in many materials, at large amplitudes and frequencies above roughly 100 Kc : s the permeability decreases to a value exactly equal to the initial permeability. We have found that the gradual disappareance of the contribution of the wall displacements as a function of frequency can be described by a single relaxation time. Furthermore we have found that the occurence of the damping of the wall dispacements is closely connected with the existence of volume magnetostriction.

Remarque de M. Casimir. — 1° I should like to add a few comments to Went's remarks. He has particularly stressed that he has only done measurements on sintered specimens and it seems that even there the wall's contribution of initial susceptibility is negligible only for certain ferrites and it seems that those ferrites have always considerable volume magnetostriction. This suggest a mechanism of freezing in connected with volume magnetostriction. 2° In connection with Bozorth's remark that the size of a specimen in a resonant cavity has to be small compared to the wavelenght I should like to point out that it has to be small compared to the wavelenght inside the specimen; this wavelength may be considerably shorter than that in vacuum. The problem of calculating the corrections when this is not the case is rather difficult to solve when the susceptibility is anisotropic, as in the case for gyromagnetic resonance; so far we have not been able to find a solution and not even the value of the first coefficient in a series development in powers of $\frac{R}{\lambda}$.

Remarque de M. Shockley. — Dr Roberts has remarked that values of g as high 2.6 to 3.0 have been obtained in Mg ferrite powder. It may be possible that these large values are due in part to magnetostatic effects which tend to act as an increased restoring force.

REFERENCES.

[1] Gans R. and Loyarte R. G. — *Ann. Physik*, 1921, (4), **64**, 209.
[2] Dorfmann J. — *Z. Physik*, 1923, **17**, 98.
[3] Griffiths J. H. E. — *Nature*, 1946, **158**, 670.
[4] Landau L. and Lifshitz E. — *Physik. Z.*, Sowjetunion, 1935, **8**, 153-169.
[5] Kittel C. — *Phys. Rev.*, 1947, **71**, 270.
[6] Kittel C. — *Phys. Rev.*, 1948, **73**, 155.
[7] Yager W. A. and Bozorth R. M. — *Phys. Rev.*, 1947, **72**, 80.
[8] Hewitt W. H. Jr. — *Phys. Rev.*, 1948, **73**, 1118.
[9] Kittel C., Yager W. A. and Merritt F. R. — *Physica*, 1949, **15**, 256.
[10] Bickford L. R. — *Phys. Rev.*, 1950, **78**, 449.
[11] Kip A. F. and Arnold R. D. — *Phys. Rev.*, 1949, **75**, 1556.
[12] Van Vleck J. H. — *Phys. Rev.*, 1950, **78**, 266.
[13] Polder D. — *Phil. Mag.*, 1949, **40**, 99.
[14] Richardson J. M. — *Phys. Rev.*, 1949, **75**, 1630.
[15] Luttinger J. M. and Kittel C. — *Helv. Phys. Acta*, 1948, **21**, 480.
[16] Kittel C. — *Phys. Rev.*, 1949, **76**, 743.
[17] Gorter C. J. and Kahn B. — *Physica*, 1940, **7**, 753.
[18] Van Vleck J. H. — *Physica*, 1949, **15**, 197.
[19] Yager W. A. and Merritt F. R. — *Phys. Rev.*, 1949, **75**, 318.
[20] Beljers H. G. — *Physica*, 1949, **14**, 629.
[21] Birks J. B. — *Proc. Phys. Soc.*, 1950, **63** *b*, 65.
[22] Bloembergen N. — *Phys. Rev.*, 1950, **78**, 572.
[23] Yager W. A. — *Phys. Rev.*, 1949, **75**, 316.
[24] Kittel C. and Herring C. — *Phys. Rev.*, 1950, **77**, 725.
[25] Kittel C. — *Rev. Mod. Physics*, 1949, **21**, 541.
[26] Yager, Galt, Merritt and Wood — *Phys. Rev.*, 1950, **80**, 744.
[27] Döring W. — *Z. Naturforschung*, 1948, **3**, 373.
[28] Snoek J. L. — *Physica*, 1948, **14**, 207.
[29] Welch, Nicks, Fairweather and Roberts. — *Phys. Rev.*, 1950, **77**, 403.
[30] Néel L. — *Cahiers de Physique*, 1944, **25**, 1-20.
[31] Kittel C. — *Bull. Amer. Phys. Soc.*, Washington meeting, 1950.
[32] Akheiser A. — *J. Physics. U. S. S. R.*, 1946, **10**, 217.
[33] Williams Shockley and Kittel. — *Phys. Rev.*, 1950, **80**, 1090.
[34] Johnson, Rado and Malcoof. — *Phys. Rev.*, 1947, **71**, 322.
[35] Becker R. — *Physik. Z.*, 1938, **39**, 856.
[36] Kittel C. — *Phys. Rev.*, 1946, **70**, 281.
[37] Rado G. T., Wright R. W. and Emerson W. H. — *Phys. Rev.* — 1950, **80**, 273.
[38] Kittel C. — *Phys. Rev.* 1950, **80**, 918.

LES RAPPORTS GYROMAGNÉTIQUES (MAGNÉTO-MÉCANIQUES) DE QUELQUES FERROMAGNÉTIQUES DU GROUPE DU FER

Par André J. P. MEYER,
Institut de Physique, Strasbourg.

Sommaire. — Les rapports gyromagnétiques mesurés du fer et du nickel font considérer le spin de l'électron comme seul porteur de moment effectif dans ces métaux. L'expérience permet d'appliquer la même conclusion à des alliages de même densité électronique, mais dont les points de Curie et les moments à saturation diffèrent; on en déduit que ces deux grandeurs doivent, dans une certaine mesure, être en relation entre elles.

A. **Eléments ferromagnétiques.** — Les facteurs de Landé g des ferromagnétiques du groupe fer, cobalt, nickel, déduits d'expériences gyromagnétiques [1] sont essentiellement connus grâce aux nombreuses expériences de Barnett. Les résultats de Barnett, quoique admis généralement, ne sont cependant pas en accord avec ceux d'autres auteurs, notamment de Sucksmith, Chattok et Bates. En effet Barnett indique pour les ferromagnétiques du groupe du fer des facteurs dont la moyenne s'établit aux environs de $g = 1{,}9$ tandis que les facteurs de Landé donnés par les autres expérimentateurs oscillent autour de $g = 2{,}0$ et font supposer que l'électron tournant est seul porteur de moment effectif dans les ferromagnétiques étudiés. En vue de lever ce désaccord nous avons repris ces mesures.

Le rapport gyromagnétique $\rho = \frac{j}{\mu} = \frac{2mc}{ge}$ a été mesuré par l'effet Einstein-de Haas au moyen de la méthode de résonance forcée de Cœterier [2]. L'appareil a été mis au point de façon à obtenir un maximum de précision d'environ 1 pour 100 sur une mesure individuelle. Les mesures ont été faites sur des tiges homogènes coulées de 150 mm de long et 3 mm de diamètre. Les champs utilisés sont de l'ordre de 10 gauss, les amplitudes gyromagnétiques observées de 10 à 20 cm.

Le Tableau I donne les résultats des mesures du fer et du nickel. Il n'a pas été possible de mener à bien les mesures sur le cobalt; par suite de la grande dureté magnétique du cobalt, la tige à étudier possède un moment horizontal intrinsèque important qui empêche une mesure précise de l'effet gyromagnétique.

Nous rappelons que le terme $|I\text{-}II|$ introduit par Barnett représente la valeur absolue de la différence de deux valeurs de $\rho\frac{e}{mc} = \frac{2}{g}$ obtenues pour deux mesures successives, faites avant et après inversion des fils d'amenée de courant à l'inverseur automatique précédant la bobine d'induction.

TABLEAU I.

	Nombre de mesures.	$\lvert I\text{-}II \rvert_{max}$ pour la série.	$\overline{\lvert I\text{-}II \rvert}$ pour la série.	$\overline{\rho \frac{e}{mc}}$.	$\overline{g}$.
Fe.....	8	0,022	0,010	0,996	2,008 ± 0,007
Ni.....	2	0,004	0,002	1,002	1,996 ± 0,003

Les facteurs de Landé trouvés semblent devoir correspondre aux erreurs près à des facteurs réels $g = 2{,}00$. Nos expériences nous permettent donc de confirmer les résultats de Sucksmith, Chattok et Bates. Dans le fer et le nickel l'électron tournant est seul porteur de moment effectif.

B. **Les alliages isoélectroniques.** — R. Forrer [3] a attiré l'attention sur le problème posé par des alliages ferromagnétiques possédant un même nombre moyen d'électrons et appelés par lui isoélectroniques. Des alliages à même densité électronique mais de différente composition cristallisent d'habitude dans un même réseau, dans ce cas avec une même distance réticulaire, et possèdent cependant des points de Curie et des moments atomiques différents. R. Forrer proposa de mettre ces deux grandeurs en relation (1). S'appuyant sur les expériences de Barnett il attribue la variation de moment atomique observée à un petit moment orbital variable suivant la nature de l'alliage, moment orbital qui s'ajouterait à un moment de spin constant pour un nombre électronique donné.

Si cette conception était correcte, des alliages

(1) Pour le détail du mécanisme proposé, *voir* le rapport de M. Taglang.

isoélectroniques de différente composition devraient se distinguer par des facteurs de Landé différents, leurs différences étant en rapport simple avec celles des moments. Afin de voir si le mécanisme proposé est correct nous avons mesuré les constantes gyromagnétiques de quatre alliages, isoélectroniques deux à deux. Les résultats de nos expériences sont rassemblés au Tableau II.

TABLEAU II.

$\bar{Z}$		θ (°C).	μ_B.	g.
	Cube à faces centrées.			
27	FeNi	527	1,673	1,988 ± 0,017
27	(FeNi) — CO 73,5 pour 100 at CO	990	1,728	2,017 ± 0,022
	Cube centré.			
26,5	FeCo	1100 (*)	2,42	1,998 ± 0,015
26,5	Fe_3Ni	700	2,12	2,070 ± 0,072

(*) Point de Curie extrapolé.

Les facteurs de Landé trouvés peuvent correspondre aux erreurs d'expérience près à des facteurs réels $g = 2{,}00$. La mesure de Fe_3Ni est rendue délicate et l'erreur importante par suite de sa dureté magnétique déjà appréciable.

D'après ces résultats les différences de moments d'alliages isoélectroniques ne peuvent donc être attribuées à un moment orbital variable comme proposé par R. Forrer.

Les moments de ces alliages comme ceux du fer et du nickel sont dus au seul spin des électrons porteurs de moment. Leur nombre qui est donné par le moment atomique mesuré si on admet le parallélisme de tous les porteurs à la saturation, serait variable avec le point de Curie. Ce fait traduirait une activation partielle des électrons 3*d* vers des états supérieurs en liaison avec l'énergie d'interaction. En effet cette énergie traduite par le point de Curie représente un phénomène localisé entre atomes voisins et est différente suivant les atomes en présence malgré la constance du nombre électronique moyen.

En tenant compte de nos résultats qui portent sur deux éléments et quatre alliages, il est probable qu'on puisse généraliser et s'attendre à ce que tous les ferromagnétiques cubiques du système fer-cobalt-nickel soient caractérisés par des facteurs de Landé $g = 2{,}00$. L'aimantation de ces corps à leur état ferromagnétique est donc à attribuer au seul spin de l'électron.

Remarque de M. Stoner. — Il est très commode pour les théoriciens que le spin de l'électron soit le seul porteur de moment dans les métaux et les alliages. Je veux poser deux questions : la première, comment expliquer les résultats tout à fait différents de Barnett ? la seconde, adressée peut-être à M. Vlan Vleck, comment expliquer l'anisotropie magnétocristalline lorsqu'il n'y a pas contribution des moments orbitaux ?

Réponse de M. Van Vleck. — On doit s'attendre à une correspondance entre l'anisotropie et les déviations du rapport gyromagnétique de la valeur 2. Par exemple, si on utilise un modèle d'anisotropie basé sur un couplage pseudo-dipolaire, on trouve que l'anisotropie est proportionnelle à $(g - 2)^4$ (*voir* la dernière phrase de la section 8 de mon rapport; avec ce modèle, l'anisotropie est proportionnelle au carré de la constante *D* de l'équation (29).

Réponse de M. Meyer. — Il m'est difficile d'émettre une opinion sur les résultats et les mesures de Barnett qui s'étendent sur un espace de temps très long et qui sont certainement très précis. Je voudrais cependant insister sur le fait que j'ai effectué mes mesures des facteurs de Landé des alliages isoélectroniques afin de trouver une relation entre le moment à saturation et le moment orbital déduit des mesures de Barnett. Après mes premières expériences qui fournirent $g = 2{,}00$, j'ai en vain cherché quelle erreur systématique pouvait affecter mes mesures. Au cas où mes résultats seraient malgré tout erronés, en valeur absolue, ce qui est très peu probable, ils ne le seraient certainement pas en valeur relative et toutes les substances étudiées posséderaient alors à peu de chose près le même facteur de Landé.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] Pour une revue d'ensemble du sujet, *voir* : BATES C. F. — *Modern Magnetism*, 1947, p. 202. — BECKER-DORING. — *Ferromagnetismus*, 1939, p. 72.
[2] COETERIER F. — *Helv. Phys. Acta*, 1935, **8**, 522.
[3] FORRER R. — *J. Phys. Rad.*, 1940, **1**, 74.

A NOTE ON THE FERROMAGNETIC FARADAY EFFECT AT CENTIMETRE WAVELENGTHS

By F. F. ROBERTS.

Sommaire. — On discute la rotation du plan de polarisation d'une onde électromagnétique transmise à travers une matière ferromagnétique parallèlement à un champ magnétostatique appliqué à l'extérieur. Le mécanisme de cette rotation est différent pour les ondes optiques et les ondes centimétriques et l'on indique une théorie pour l'effet centimétrique. Des mesures à $\lambda \approx 3$ cm pour quelques ferrites de magnésium sont en concordance demi-quantitative avec la théorie. Les écarts sont peut-être dus à la dissipation négligée.

1. Introduction. — The Faraday effect to be considered here is the rotation of the plane of polarisation of a plane-polarised wave transmitted through the material on test when a magnetic field is applied parallel to the direction of propagation. The associated Kerr effect is the rotation of the plane of polarisation of a similar wave, reflected nearly normally from one face of the sample, due to an applied magnetic field normal to that face. Much work has been carried out on these effects in the past at optical wavelengths [1]. The Faraday effect has been investigated mainly for diamagnetic and paramagnetic materials, and the Kerr effect for ferromagnetic materials. The most thorough experimental work on the ferromagnetic optical Faraday effect seems to have been that by Cau [2], and a theoretical analysis for this case has been carried out by Hulme [3]. Van Vleck and Hebb [4] and J. Becquerel [5] have discussed the correlation between the Faraday rotation and the magnetisation for paramagnetic salts as functions of temperature and applied field strength.

Cau's measurements confirmed the very large Faraday rotations, about 20 000° : mm at a field strength of 10 000 Oe, found by earlier workers for thin iron films, and also showed that the transmitted wave was elliptically polarised. The rotations were always positive, that is, in the same sense as the positive current flow in the magnet solenoid surrounding the sample. The rotations increased nearly linearly with field strength but showed signs of incipient saturation at fields above 10 000 Oe. The Kerr effect showed a similar behaviour as the field was varied, but the rotation was always negative, and rapidly approached a limiting value of about 0.2° as the film thickness was increased beyond about 50 mμ. The reflected wave was also elliptically polarised to a small extent.

The Kerr effect is relavant in the optical case, because (*a*) it alone has so far been measured for a range of ferrites and ferromagnetic alloys [6], and (*b*) Cau's phenomenological theory [2] has shown that the Faraday and Kerr effects should in general show similar trends with field strength and wavelength except that their algebraic signs should be opposite. Among the metals, Mn — Bi alloy is the only case recorded giving a positive Kerr rotation over part of the visible spectrum, but magnetite, Zn-ferrite and Cu-ferrite all [6] apparently give positive Kerr rotations (and presumably therefore negative Faraday rotations) over a band in the longer optical wavelengths.

The established quantum-mechanical theories [1] of the optical Faraday effect (including Hulme's theory for ferromagnetics [3] show that the Faraday rotation should vary as the square of the frequency of the incident radiation for all frequencies well below the atomic (visible or ultra-violet) absorption frequencies of the material. Molecular (infra-red) resonances do not appear to contribute to the rotation [7]. We should therefore expect, even for materials giving optical rotations as large as Cau measured for Fe, extremely small Faraday rotations at the highest accessible radio frequencies.

In the present Note, measurements of considerable Faraday rotations at a wavelength of 3 cm are reported for certain ferrite materials, and the measurements are shown to be qualitatively consistent with the current theories of gyromagnetic precession resonance in such materials [8].

2. Technique of Measurement. — The measurements to be described have been confined to a wavelength of about 3 cm, but further measurements will be carried out in the near future at both longer and shorter wavelengths using the same technique but necessarily different sets of apperatus. The apparatus employed is essentially the waveguide analog of that usual for optical Faraday rotation measurements.

The test signal is obtained from a standard low-power velocity-modulation tube („ Klystron " type) and is passed into rectangular waveguide of internal cross-section 25.4 mm × 12.7 mm, in which is inserted a matched variable attenuator

of the resistive vane type. The empty rectangular waveguide uniquely determines the plane of polarisation of the propagating wave, and it is necessary to pass to a circular cross-section to enable the Faraday rotation to take place freely in the succeding sample-filled section of guide. A transition length of waveguide accordingly follows the attenuator and has the effect of smoothly transforming the H_{01}-mode of wave in the rectangular guide into a H_{11}-mode in the 22.2 mm diameter circular guide cross-section at its output. The plane of polarisation is, however, maintained through the transition section.

The sample, in the form of polycrsytalline powder, is pressed between quarter-wave slabs of low-loss dielectric („ Distrene ") in a short length of circular guide, the sample thickness usually being a few millimètres, and this length of guide is arranged centrally along the axis of the magnetic field coil. The free face of each of the quarter-wave slabs may be coated with a uniform layer of colloidal graphite („ Aquadag ") for the purpose of suppressing multiple reflections, a purpose largely achieved in the optical case by tilting the sample face slightly off-normal to the incident radiation.

Two forms of analyser have been used in the cm-wave apparatus : (i) a simple silicon crystal detector mounted transversely across the diameter of a further section of circular waveguide, rotatable relative to the remainder of the system, and backed with a tuning piston, or (ii) a second transition-section of guide transforming the circular H_{11}-mode back into the rectangular H_{01}-mode, followed by a standard matched detector unit in rectangular guide, this transition section and detector being rotatable as a whole relative to the remainder of the apparatus. The second type of analyser is preferred, as only one polarisation component is affected by residual detector mismatch in this type. Apart from this, the use of both types is exactly as in the optical analog, the analyser being rotated to obtain zéro or minimum response for each value of the magnetic field, the angle of rotation being measured relative to the analyser position obtained with zero magnetisation.

3. **Experimental results for certain Ferrites.** — In the preliminary measurements unexpectedly large rotations, together with large ellipticities, were observed for several materials. On investigation these effects were shown to be largely due to waves multiply-reflected between the wave-guide transition sections. For most of the ferrites examined the Aquadag coatings referred to earlier have been found to reduce these reflections to unimportant proportions. In some cases, however, especially for materials of high effective dielectric permittivity, marked ellipticity remains, almost certainly arising from multiple reflections between the Distrene slabs and entirely within the sample. A set of measurements, in which the effect of spurious reflections are believed to be negligible, are shown graphically on the attached figure 1.

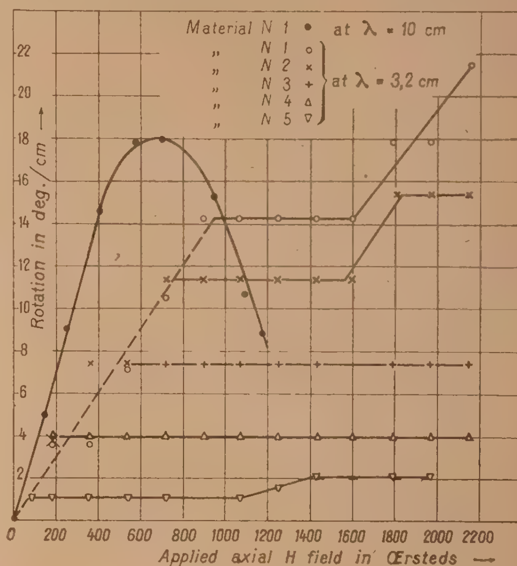


Fig. 1. — Effet Faraday à 9 470 Mc/s à 20° C.

The materials concerned are a series of magnesium ferrites in which the magnesium is progressively replaced by aluminium. The approximate compositions and room temperature saturation magnetisations are given in Table I. These materials were kindly supplied by Dr Welch of the Royal College of Science in London.

TABLE I.

Material (No).	Composition.	$4\pi J_{sat}$ (gauss).
1..........	$MgO\,Fe_2O_3$	895
2..........	$MgO(Al_2O_3)_{0.1}(Fe_2O_3)_{0.9}$	770
3..........	$MgO(Al_2O_3)_{0.2}(Fe_2O_3)_{0.8}$	540
4..........	$MgO(Al_2O_3)_{0.3}(Fe_2O_3)_{0.7}$	325
5..........	$MgO(Al_2O_3)_{0.4}(Fe_2O_3)_{0.6}$	54

The direction of the rotation is positive in all cases, and is seen to rise for applied field strengths greater than the $4\pi J_{sat}$ value, to a constant angle approximately proportionnel to the $4\pi J_{sat}$ value in each case.

4. **An elementary theory of the rotation.** — A theory of the rotation is implicit in Polder's analysis of the gyromagnetic precession resonance effect in ferromagnetics [8]. This analysis assumes

that the applied magnetostatic field is large enough to ensure saturation and neglects all damping effects. It is found that, when the static field is along the direction of propagation of an unbounded linearly-polarised plane wave, the latter splits into positive-and negative circularly-polarised components for which the effective magnetic susceptibilities are given by :

$$\chi_{\pm} = \frac{\dfrac{J_0}{H_0}}{1 \mp \dfrac{\omega}{\omega_0}}, \qquad (1)$$

where H_0 and J_0 are the static field and magnetisation and $\omega_0 = \gamma H_0$ is the precession frequency of the ionic magnetic tops in H_0 (for electron spins $\gamma = 2.8$ Mc : s : Oe). The rotation of the plane of polarisation in an axial distance z is then

$$\left.\begin{aligned} \theta &= \frac{\pi z(n_{-} - n_{+})}{\lambda}, \\ \theta &= \frac{\omega z(n_{-} - n_{+})}{2c}, \end{aligned}\right\} \qquad (2)$$

$$n_{\pm}^2 = \varepsilon(1 + 4\pi\chi_{\pm})$$

ε being the dielectric permittivity.

For the sample shape employed, the demagnetising field will be large, so that under the experimental conditions we have $\omega_0 \ll \omega$. Furthermore, for the materials considered we may approximate

$$4\pi\gamma J_0 \ll \omega$$

so that the rotation may be simplified to :

$$\theta \approx \frac{\omega z}{2c} \frac{4\pi J_0 \gamma}{\omega} \sqrt{\varepsilon} = \frac{\omega_J z \sqrt{\varepsilon}}{2c}. \qquad (3)$$

where $\omega_J = 4\pi J_0 \gamma$.

Thus, within the approximations stated, the rotation should be positive and (i) independent of ferquency ; (ii) independent of H_0 and (iii) proportional to $4\pi J_0$. The exact analysis predicts interesting behaviour for higher values of H_0, in particular a finite range of H_0 over which only the negative circular component is propagated, but damping may prevent this last condition from geing fully realized.

5. **Discussion.** — The predictions (ii) and (iii) of the theory are seen to be substantially confirmed by the observations once saturation is reached in each case, and the sign is also correct. Measurements at other frequencies are still required to test prediction (i). Insertion of the relevant numerical constants in equation (3), however, leads to predicted rotations about twice as great as those observed. The discrepancy is possibly a consequence of the neglected damping. If a damping frequency ω_1 is arbitrarily introduced in such a way that equation (1) is replaced (consistently with Frenkel's equation [9] for the linearly polarised susceptibility) by :

$$\chi = \frac{\dfrac{J_0}{H_0}}{\left\{1 + \left(\dfrac{\omega_1}{\omega_0}\right)^2\right\}^{\frac{1}{2}} - \left(\dfrac{\omega}{\omega_0} - \dfrac{j\omega_1}{\omega_0}\right)}. \qquad (4)$$

then a value of ω_1 comparable to ω appears to be required to give agreement with the observations. It remains to be seen whether equation (4) will satisfactorily describe the experimental behaviour of the rotation over a wide frequency range.

6. **Conclusion.** — The Faraday rotation technique provides a new and to some extent independent method of investigating the magnetic properties of ferrites and similar materials up to the highest accessible radio frequencies. The degree of correlation between the preliminary test results here reported and the theory outlined, indicate the desirability of extending both measurements and theory to fill in the gap between microwaves and the infra red, taking account in the theory of exchange interaction at the higher microwave frequencies.

7. **Remark.** — Some measurements at $\lambda = 10$ cm have been made since the above report was prepared. The result for material NI has been added to the original graph. The peak of rotation occurs approximately at the H value which gives an absorption peak for a small sample of the same material in a transverse static field in a rectangular cavity.

8. **Acknowledgment.** — This Note is an account of work carried out at the Post Office Research Station, Dollis Hill, and the author desires to thank the Engineer-in-Chief of the Post Office and the Chief Scientist of the Ministry of Supply, for permission to publish the material.

REFERENCES.

[1] Schutz. — *Magneto-optik*, vol. 16 of *Wien-Harms' Handbuch der Experimentalphysik*, Leipzig, 1936.
[2] Cau. — *Ann. Physique*, 1929, **11**, 354-449.
[3] Hulme. — *Proc. Roy. Soc.*, 1932, **135** A, 237-257.
[4] Van Vleck and Hebb. — *Phys. Rev.*, 1934, **46**, 17-32.
[5] Becquerel J. — *Le Magnétisme*, vol. I, Paris, 1940 (Report of 1939 Strasburg Conference), Instit. Internat. de Coop. intellectuelle.
[6] *International Critical Tables*, 1929, vol. **6**, 400-409.
[7] Ladenburg. — *Z. Physik*, 1925, **34**, 898.
[8] Polder. — *Phil. Mag.*, 1949, **40**, 99-115.
[9] Frenkel. — *J. Phys. U. S. S. R.*, 1945, **9**, 299-304.

MAGNETIC DOMAIN PATTERNS

By R. M. BOZORTH,
Bell Telephone Laboratories, Murray Hill (New Jersey).

Sommaire. — La technique et l'interprétation des diagrammes de poudres magnétiques est brièvement passée en revue, d'un point de vue historique. Les diagrammes les plus simples observés sont ensuite décrits et expliqués dans la mesure du possible. Dans la troisième Partie, on décrit et discute de nouveaux diagrammes relatifs : *a*. à un monocristal dont la direction (111) est celle de facile aimantation (60 pour 100 Co, 40 pour 100 Ni); *b*. à un monocristal de cobalt; *c*. à un alliage polycristallin fer-silicium et *d*. à un alliage polycristallin pour aimants permanents (Alnico 5).

Brief review. — For many decades iron filings have been used to portray the directions of lines of magnetic force in air and to detect flaws or inhomogeneitics in magnetic materials. In 1931 it occurred to von Hamos and Thiessen [1] to use magnetic powder to detect the local inhomogeneities in magnetization that the domain theory predicts. Independently Bitter [2] applied a suspension of siderac (Fe_2O_3), having particles about 10^{-4} cm in diameter, to a polished magnetized surface and observed under the microscope that the powder formed parallel lines regularly spaced about 0.1 mm apart and approximately perpendicular to the direction of magnetization.

The technique and interpretation of such patterns was then the subject of study of a number of workers [3]. The preparation of colloid for these studies has been described in some detail by Elmore [4] who recommends a suspension of magnetite, ground to colloidal dimensions, peptized with hydrochloric acid and protected by one per cent of soap; an improvement on his technique has recently been developed and will be published soon. Electrolytic polishing [4] overcomes the objectionable mechanical polishing which disturbs the surfaces.

A notable advance was made by McKeehan and Elmore [5] who first observed a well-defined pattern on a demagnetized single crystal. Figure 1 shows such a pattern (*b*) and also those patterns observed when the magnetization is directed (*a*) into, or (*c*) out of, the same portion of the surface as that shown in (*b*). The suspension used for the experiments was a true colloid of Fe_2O_3 particles small enough to show Brownian movement, and a change in magnetization of the magnetic specimen was accompanied by a movement of the lines immediately visible to the eye.

More recent work, reported in various articles by Williams, Bozorth and Shockley [6], has made visible for the first time the domain boundaries characteristic of unstrained iron, and has improved considerably our knowledge of the processes of magnetization. They used single crystals containing 3.8 weight per cent silicon and having surfaces cut nearly parallel to crystallographic planes. The specimens were annealed and polished carefully, first mechanically and then electrolytically. After mechanical polishing the powder pattern on a surface almost parallel to (100) is the « maze » pattern of figure 2 (*a*), similar to that of figure 1.



Fig. 1. — « Maze » pattern observed on polished surface of single crystal of iron; (*b*) demagnetized, (*a*) and (*c*) magnetized in opposite directions.

After electrolytically polishing and reapplying the powder to the same area the result is the « tree » pattern of figure 2 (*b*). It is evident from this and other experiments that the maze pattern is characteristic of a strained surface and that the tree pattern shows the domain boundaries of strain-free material.

The directions of magnetization in the domains can be determined in several ways, using techniques

described in the original paper. The result for a portion of one tree pattern is shown in figure 2 (*c*). The local magnetization in unmagnetized material is always parallel to one of the crystal axes, and the boundaries separate domains magnetized at 90° or at 180° to each other.



Fig. 2. — Maze and « tree » patterns, (*a*) and (*b*), observed on the same portion of a single crystal after mechanical and eliectrolytic polishing, respectively. Directions of magnetization in the tree pattern are shown at (*c*).



Fig. 3. — Effect of increasing tension (*a*) to (*d*), on the tree pattern. In (*f*) tension has been released.

Visible movement of domain boundaries takes place upon application of field or stress. The effect of uniform tension is shown in figure 3. In this material tension increases the magnetization in the direction of the tension, and the mechanism by which this is accomplished is here apparent : domains oriented parallel to the axis of tension are enlarged by displacement of domain boundaries, at the expense of domains oriented at right angles, so that the latter domains disappear almost entirely when the tension is sufficiently large. With release of tension the original kind of tree pattern forms, but the details of the pattern are not the same. This shows that the boundaries are not fixed to the structure of the crystal in the way that they are in the maze pattern, where the local stresses always

cause the return of the powder lines to the same places after they have been disturbed temporarily by field or uniform stress.

When the surfaces are not parallel or nearly parallel to simple crystallographic planes, the patterns are likely to be more complicated. Figure 4



Fig. 4. — Complicated patterns observed on (110) and (111) planes.

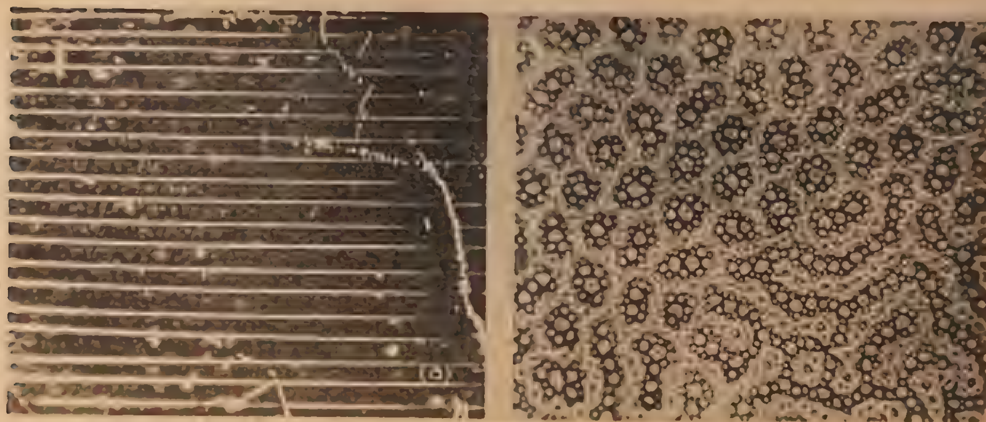


Fig. 5. — Patterns on cobalt surfaces cut parallel and perpendicular to the hexagonal axis.

shows two examples of such patterns. Although the simple patterns are well understood, it has not yet been possible to understand in detail the more elaborate ones. It is believed, however, that the basic principles that apply to the simple ones are also applicable to the more complex ones. These principles are discussed below.

Experiments on cobalt have also been instructive. Bitter [7] observed two types of patterns on polycrystalline material and Elmore [8], working with single crystals, found the hexagonal lace-like patterns on surfaces parallel to the hexagonal planes (001) perpendicular to the crystal axis, and the straight line patterns on prism planes, as shown in the photographs of figure 5, taken by H. J. Williams. These patterns are in accord with the magnetic

properties of cobalt, known to have a direction of easy magnetization parallel to the crystal axis. The domains are then expected to be long in the direction of the axis and packed together like a bundle of needles (or sheets). The boundaries of such domains thus correspond to the patterns. Moving pictures of the patterns taken with slowly changing field strength show sudden displacements of the boundaries corresponding to jumps much larger than those usually attributed to the Barkhausen effect.

Germer [9] has measured the strength of magnetic fields close to the surface of an unmagnetized cobalt crystal and found that near a hexagonal face it is of the order of 10^4 Oe and falls off with distance from the surface so that it is relatively weak at 0.01 mm. The fields near prism faces are weaker and fall off more slowly with distance, in the way that they would expect if the domains are needlelike as assumed.

The domain structure around cavities and inclusions was investigated theoretically by Néel [10] before any direct observations were made. Observations of a number of crystal surfaces under the microscope showed the presence of an occasional hole that had formed accidentally during freezing or etching or polishing of the crystal. The patterns around two holes in (100) surfaces are shown in (*a*) and (*b*) of figure 6. The structure observed was almost identical with that predicted by Néel, and can be interpreted with the help of figure 6 (*c*). Briefly, the energy is lowered by the formation of « spikes » which help the magnetic poles to spread out over a larger area.

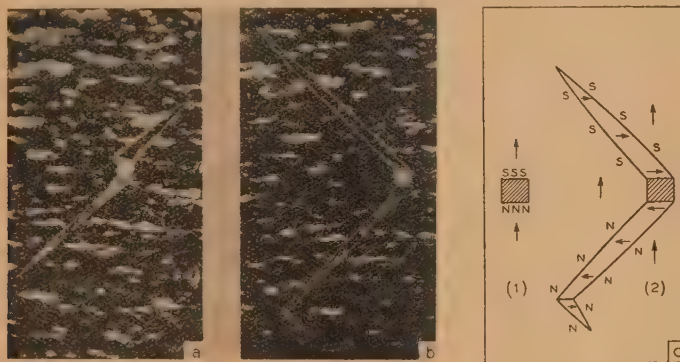


Fig. 6. — Néel « spikes » around holes in a crystal surface, and their interpretation.

The interpretation of the various structures can be carried out in terms of energies of associated with domain walls, magnetic poles (magnetostatic energy), crystal anisotropy, strain and the interaction of the magnetization with the field if any be present. The theory has been summarized recently by Kittel [11]. In the next section the simpler types of structure will be discussed on this basis. The following section describes the application of the powder pattern technique to various problems, and the new conclusions that can be drawn from the various experiments will be pointed out.

Interpretation of simple patterns. — The simple domain patterns that were first understood may be listed as follows :

Plate pattern, (100) plane;

Tree pattern on surfaces nearly parallel to (100);

Néel „ spikes " around cavities;

Line pattern on cobalt parallel to [00.1] axis.

Others, interpreted more recently, are referred to in the third part of this paper.

Plate Pattern. — A typical « plate » pattern, with domains of closure, is shown in figure 7. This is a stable configuration in zero applied field, for reasons illustrated in figure 8. In the possible single domain (*a*), the poles at the end give rise to magnetostatic energy equal to $\left(\frac{1}{8\pi}\right)\int H^2\,dv$. In (*b*) this is reduced considerably by the introduction of the wall, with which is associated some energy. In (*c*) the poles are eliminated completely but there is some strain energy associated with the magnetostriction of the domains of closure, the material of which does not fit into the space it would occupy if unmagnetized. In (*d*) the energy of magnetostrictive strain is reduced further, and the wall energy is increased.

The various energies may be evaluated and the configuration calculated for its minimum value. In silicon-iron, the material of figures 2 and 3, the



Fig. 7. — « Plate » pattern with domains of closure, on the (100) surface of an iron-silicon crystal.

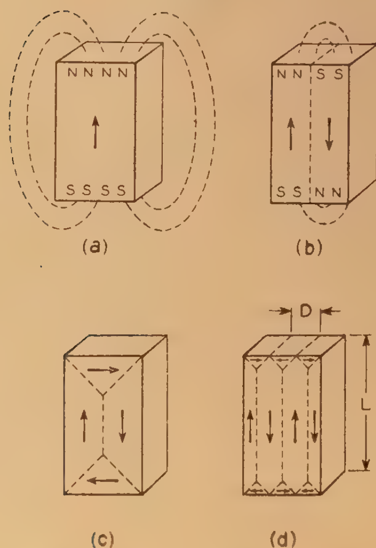


Fig. 8. — Theoretical domain structures illustrating the energies associated with magnetic poles, domain walls and magnetostriction.

strain energy is

$$E_\sigma = \frac{E_{100}\lambda_{100}^2}{2}$$

ergs per cm³ of the volume of the domains of closure. Young's modulus [12] in the [100] direction is $E_{100} = 1.5 \times 10^{12}$ ergs : cm², the saturation magnetostriction [13] in this direction is

$$\lambda_{100} = 25 \times 10^{-6}$$

and the domain wall energy about $e_W = 1$ erg per cm² of wall. For one cm³ of a crystal slab composed of domains L cm long and D cm wide the volume of domains of closure is $V_c = \frac{D}{(2L)}$ and the wall area is

$$A = \frac{L + (2\sqrt{2} - 1)D}{LD}.$$

The sum of the energies is then

$$E = V_c E_\sigma + A e_W$$

per cm³ of crystal, which is a minimum for

$$DL^{-\frac{1}{2}} = \left(\frac{e_W}{E_{100}}\right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{2}{\lambda_{100}}\right)$$

or 0.08 for silicon iron. In the crystal of figure 7, $L = 0.22$ cm and the calculated and observed values of D are 0.03 and 0.05cm, respectively. The agreement is good, considering the approximations made.

When a field is applied the thickness of the domains diminishes. The theory has been worked out by Néel [14], and confirmed by the data of Bates and Neale [15]. This will not be considered further here.

Tree Pattern. — This was the first of the more

complicated patterns shown to be in accord with our present ideas of domain theory [6]. This pattern is observed when the surface of an iron crystal (positive anisotropy constant) is slightly inclined (at angle θ) to the (100) crystallographic planes, and its explanation can be understood qualitatively by reference to figure 9. In the plate-like domains

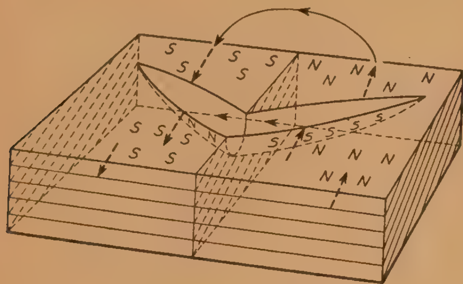


Fig. 9. — Explanation of the tree pattern.

that compose most of the crystal the magnetization is parallel to the crystal planes, and therefore the lines of magnetic flux will cut the surface at an angle and produce a density of magnetic poles of $\pm I_s \sin\theta$ on alternate strips of width W. There will then be a magnetostatic energy proportional to $W \sin^2\theta$ per unit area. This energy is reduced by formation of the tree patterns even though the wall energy is added. The branches transport flux accross the « trunks » of the treees and as they taper this flux is distributed as magnetic poles over the domain wall separating the branch from the underlying domain. A minimum energy theory has been worked out [6], and this explains the dimensions of the branches and their variation with θ within a factor of about 2. When the angle θ becomes larger the branches lie closer together, as shown in figure 10, and then overlap so that the trunk of the tree becomes completely hidden.

Néel « Spikes ». — Néel's theoretical investigations of the domain structure around cavities and conclusions, as well as the previous work of Kersten [16], prompted an investigation of the powder patterns in areas where visible cavities occured in crystal surfaces. Two patterns observed in (100) surfaces have already been shown in figure 6 and they have the form predicted by Néel on purely theoretical grounds.

The energetics of this kind of pattern, as already reported [6] is as follows.

The magnetostatic (or demagnetization) energy associated with a hole [see (1) of *fig.* 6 (c)] around which there is no domain structure, is

$$E_0 = \frac{1}{2} N_0 I_s^2 V_0,$$

N_0 being the demagnetizing factor, V_0 the volume of the hole and I_s the saturation magnetization of the material around the hole. If domains are formed as in (2), poles are not present at the edges of the cavity but are distributed along the domain boundaries as indicated. In this case there will be

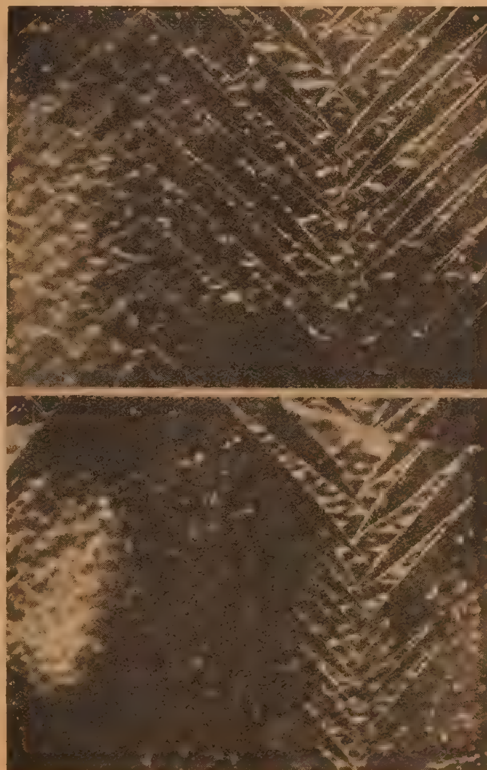


Fig. 10. — Dependence of the tree pattern on the angle between the surface and the (100) planes.

energies associated both with the demagnetization (a volume effect) and with the domain walls (area effect) :

$$E_d = N I_s^2 V, \qquad E_W = e_W A,$$

N being the demagnetizing factor of the volume V enclosed by the domain boundaries, e_W the energy per unit area of wall and A the total wall area. Assume a spherical hole of diameter d and a domain having the form of a rotational ellipse of minor axis d and major axis l. The demagnetizing factor

of this ellipse is

$$N = 4\pi d^2 \frac{ln\left(\frac{2l}{d}\right) - 1}{l}$$

and the volume and surface are easily calculable. The magnetostatic energy is then

$$E_d = 16\pi^2 I_s^2 d^3 \frac{ln\left(\frac{2l}{d}\right) - 1}{75\, l}.$$

a factor of $\frac{1}{25}$ being included to take account of the permeability of the domains themselves, and the wall energy is

$$E = \frac{\pi e_W ld}{4}.$$

Using the appropriate numerical values $d = 0.001$ cm, $I_s = 1580$, $e_W = 1.5$ ergs : cm², the calculated value of l for which $E_d + E_W$ is a minimum is 0.10 cm and the ratio of $\frac{l}{d}$ is then approximately 100. The observed ratio $\frac{l}{d}$ for the domain of figure 6 (*b*) is about 50, smaller by a factor of 2. This is a satisfactory agreement in view of the simplifications used.

Moving Boundaries. — Simple geometry has been observed in at least two experiments on the movement of domain boundaries accompanying a change of magnetization with changing applied field. Williams and Shockley [6] observed a simple structure in a hollow rectangle with sides parallel to [100] directions, and they have described [17] some experiments on the movement of such a boundary with slow and rapid changes in magnetic field.

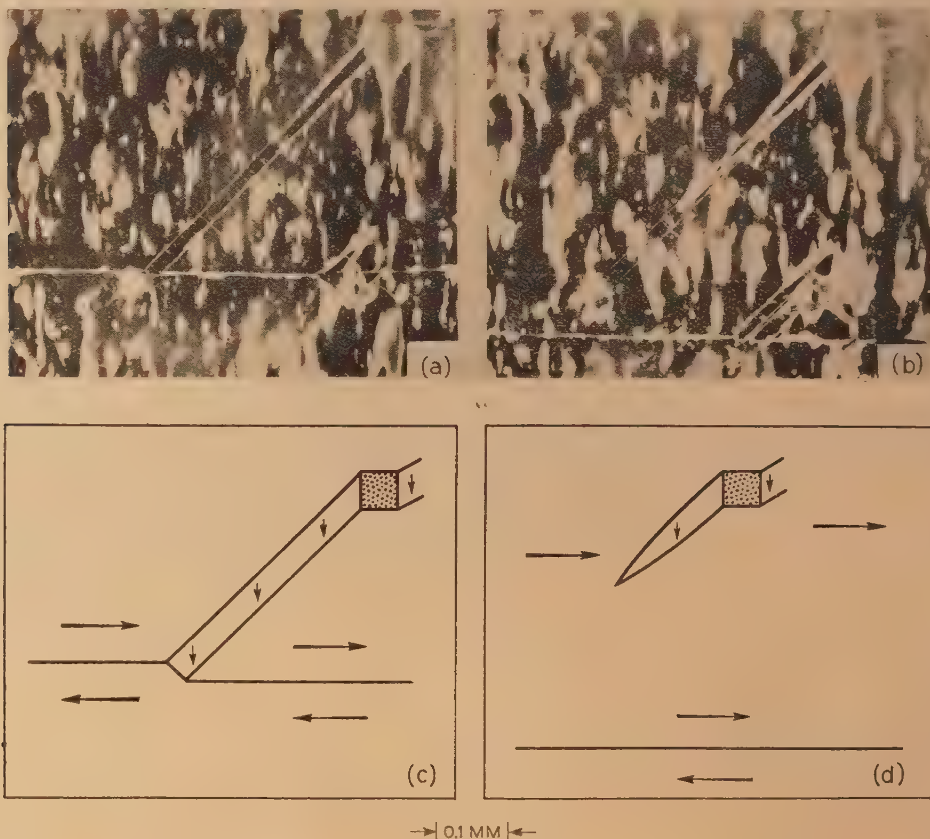


Fig. 11. — Effect of Néel « spikes » on the movement of a Bloch wall.

Spikes such as those just described have an important effect on the movement of large domain walls, as noted by Williams and Shockley [6] and illustrated in figure 11. When the principal wall moves close to the spike the latter joins on to it and hinders its movement away from the hole, because energy

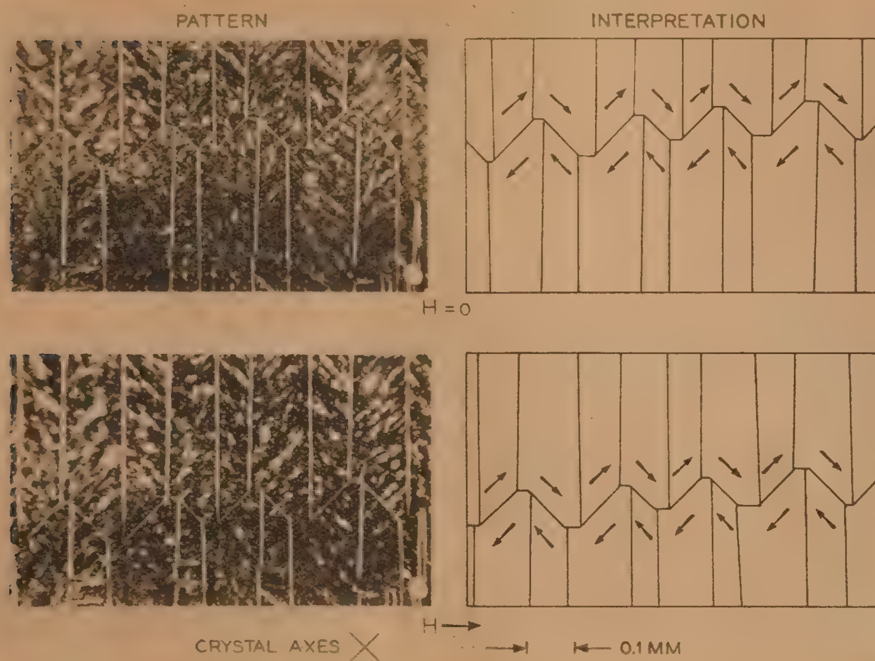


Fig. 12. — Movement of a well during magnetization parallel to a [011] direction in a (100) plane.



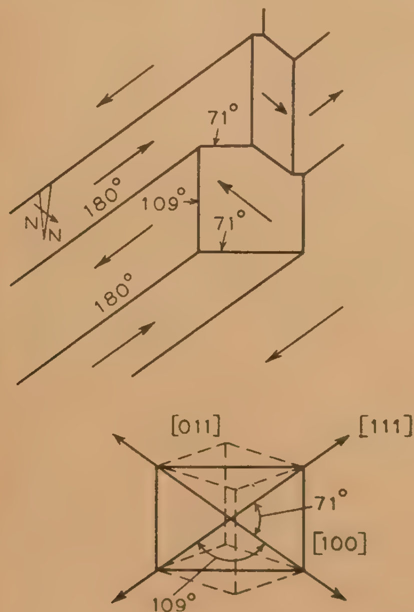


Fig. 13. — Pattern on a (011) surface of a cobalt-nickel crystal in which [111] is the direction of easy magnetization.

is consumed in forming the additional wall. This mechanism seems to be important in the interpretation of hysteresis loss and coercive force and is discussed by Shockley and Williams in an accompanying paper.

A moving boundary composed of a number of segments of straight lines is observed in a (100) plane when magnetized parallel to a [001] direction (*fig.* 12). The boundaries that move are between domains magnetized antiparallel to each other (180° wall).

New Patterns. — *Cobalt-nickel crystal.* — The geometry of patterns on the materials of cubic symmetry already examined is closely connected with the fact that their directions of easy magnetization are [100]. Heretofore no simple patterns have been reported on crystals, like nickel, in which the directions of easy magnetization are [111]. It seemed probable that the failure to observe patterns in such crystals was connected with the fact their crystal anisotropy was too small (for nickel the anisotropy constant K is 60 000 as compared

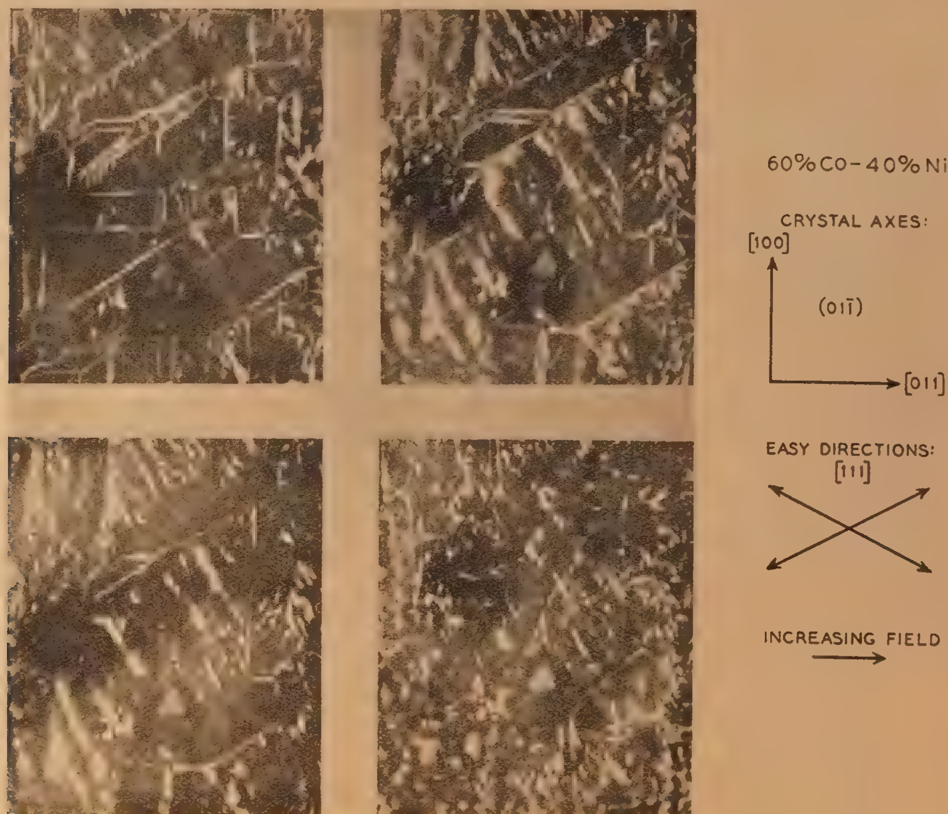


Fig. 14. — Effect of magnetization on the pattern on the cobalt-nickel crystal.

with 280 000 for iron containing several per cent of silicon). Consequently a crystal of a cobalt-nickel alloy containing 60 per cent cobalt and having a constant of about 200 000 according to Shih [18], has been prepared by slow cooling of the melt as described by Walker, Williams and Bozorth [19]. The surface of the crystal was cut parallel to a (011) plane so that 4 of the 8 directions of easy magnetization were parallel to the surface. The pattern and its interpretation are shown in figure 13.

All of the theoretically expected angles between adjacent domains — 180°, 109°, 71° — are observed. It is also noticed that the domain structure is smaller than that observed on iron-silicon crystals. This difference in size may be due to the more complicated pattern that may be expected in a structure having 8 instead of 6 directions of easy magnetization and having no 90° boundaries.

The effect of a magnetic field, applied parallel to the [110] direction, is shown in figure 14. The



Fig. 15. — Patterns on the (100) surface of cobalt; *a.* positive field, *b.* zero field, *c.* negative field, parallel to the axis.



Fig. 16. — Pattern on cobalt (100) surface, with small field applied normal to the surface.

structure, originally of complicated geometry, resolves itself in high fields to a series of lines at right angles to the direction of the applied field, the direction of magnetization alternating in adjacent domains between the two [111] directions oriented most nearly to the direction of the field. The boundaries are between domains in which the directions of magnetization differ by 109°.

Cobalt. — Although patterns have previously been observed on cobalt, as mentioned above, three pictures recently taken by H. J. Williams

are reproduced here (*fig.* 15) because interesting regularities are observed in the pattern. The specimen, cut with a surface parallel to a (100) plane, is magnetized parallel to the surface in the direction of the hexagonal axis [001]. In figure 15, *b* is unmagnetized while *a* and *c* are magnetized in opposite directions. The displacements of alternate lines in opposite directions shows that the boundaries move so that more material is magnetized parallel to the field and less antiparallel to it. Careful comparison of *a* and *c* shows also that the lines which move upwards in one move downwards in the other so that imperfections that appear in a thinner domain in *a* are in a thicker domain in *c*.

In figure 16 the contrast between neighboring domains is enhanced by applying a small normal field. The specimen surface is slightly inclined to the hexagonal axis, so the magnetic poles on the surface are alternately north and south poles in successive domains. The verticle field enhances the pole strength on half of the domains and neutralizes the poles on the other domains, so that the colloid is attracted in the one kind and not in the other.

Polycrystalline material. — In some commercial silicon-iron sheet material used for transformer cores the separate crystals are aligned with their [100] axes approximately parallel to the long dimension of the sheet. A powder photograph of such material (*fig.* 17), taken by H. J. Williams, shows that domain



Fig. 17. — Pattern on polycristalline iron-silicon alloy, showing that domains sometimes cross grain boundaries.

boundaries often cross crystal boundaries. This occurs when the [100] directions in adjacent crystals are almost parallel, and one believes that the crystals must also be nearly aligned in 3-dimensional space so that the platelike domains of the two crystals will join together along planes of contact that go below the surface observed. The alignment in some of the crystals is obviously too poor for domains to cross crystal boundaries.

Alnico. – In a recent study of the mechanism in Alnico 5 (51 per cent Fe, 24 per cent Co, 14 per cent Ni 8 per cent Al, 3 per cent Cu) heat treated in a magnetic field, Nesbitt has observed powder pattern that help in understanding the nature of this maetrial.

In a series of experiments a specimen was heated to 1300° C and cooled at the « normal » rate of 2° C : s to 800° C and then quenched in oil. A magnetic field was present from 900° C to room temperature. Examination by the powder technique shows the existence of long domains, about 0.02 mm in width, aligned approximately parallel to the field present during the heat treatment. They cut across crystal boundaries with no substantial change in direction (see *fig.* 18) and show that the magnetization is everywhere parallel or antiparallel to the field used during heat treatment. In this material the magnetization is obviously not parallel to the easy crystallographic direction nearest to the heat-treating field, as it is believed by Hoselitz and McCaig [20] to be in material heat-treated in a somewhat different manner.



Fig. 18. — Pattern on Alnico *V* : domains crossing crystal boundaries.

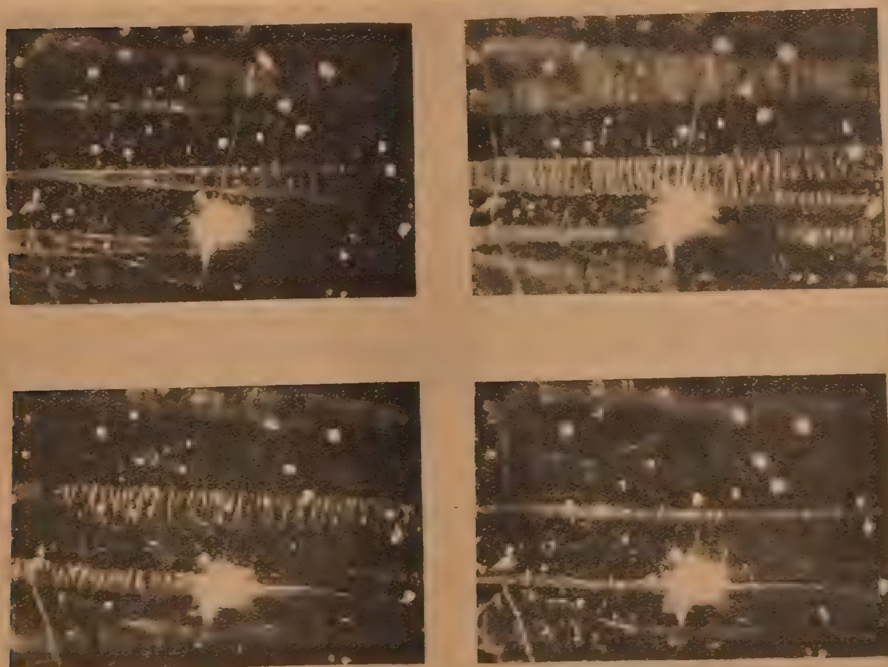


Fig. 19. — Movement of domain boundaries during magnetization of Alnico *V*.

When a field is applied for measurement parallel to the heat-treating field, domain boundaries are observed to move (*fig.* 19). The hysteresis loop is square, and the evidence indicates that magnetization proceeds by displacement of the boundary between antiparallel domains. When the measuring

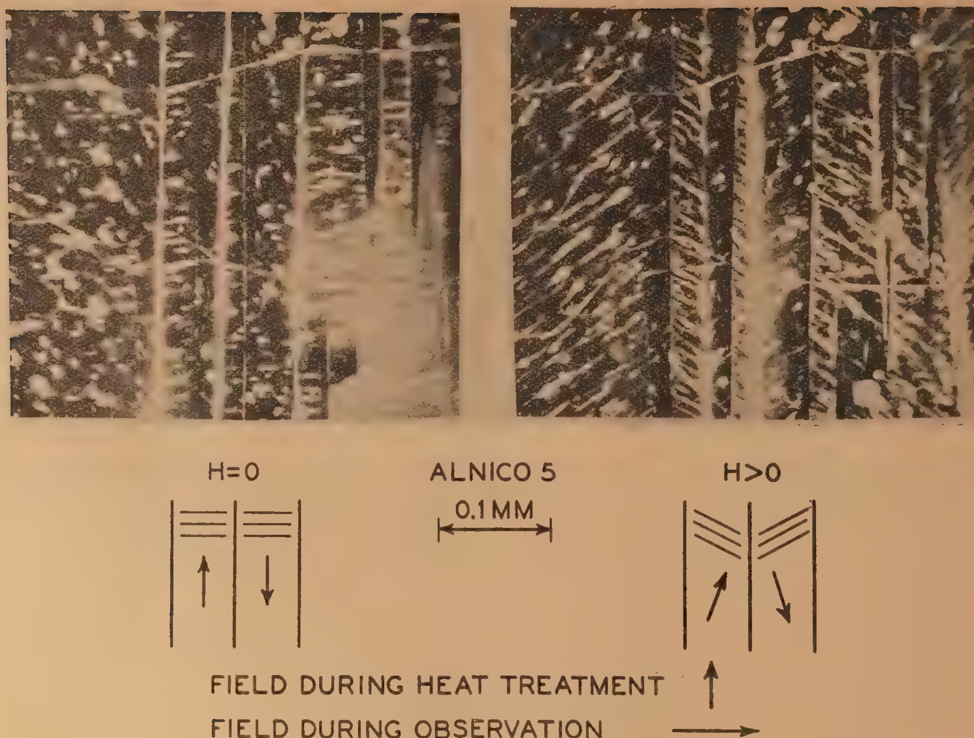


Fig. 20. — Rotation of magnetization of domains in Alnico V when magnetized at right angles to field present during heat treatment.

field is applied at right angles to the heat-treating field the powder patterns show domain rotation without boundary displacement (see *fig.* 20). This is in agreement with the form of the magnetization curve, which rises almost linearly to saturation at about 400 to 450 Oe.

These experiments show that large domains having a strongly preferred orientation exist when the material is prepared in the manner described. When the material is cooled at the normal rate to temperatures lower than 800° C the domains are much smaller, and when the material is aged at 600° C no domain has so far been detected in the unmagnetized condition. Recently Nesbitt has observed their formation upon the application of a field to material given the usual Alnico 5 treatment—cooling in a field and aging. The coercive force of the quenched specimen having large domains is 15 Oe, that of the specimen having smaller domains is 350, while that of the material given the usual Alnico 5 treatment is 600.

The manner in which the preferred direction of magnetization is fixed in the structure is not yet known, but it is possible that it is connected with the atomic ordering that exists in these alloys, as shown by X-rays.

I am indebted to Messrs H. J. Williams and E. A. Nesbitt for several of the photographs reproduced in this article, and to Mr J. C. Walker for assistance with the experimental work, especially in the preparation of the single crystals of the cobalt-nickel alloy.

Remarque de M. Bates. — I congratulate Dr Bozorth on his beautiful pictures on alnico *V*. I myself have tried on and off for four years to obtain tem, but without success. Was the crystal surface prepared in a special way or was the dry powder technique used ?

Question de M. Epelboin. — Le monocristal de cobalt at-t-il subi au préalable un polissage électrolytique ? Au sujet des difficultés rencontrées par M. le Prof. Bates, je me souviens que dans notre laboratoire M. Amine a obtenu deux aspects différents de la surface polie d'un alnico, suivant que l'on utilisait un bain à base d'acide phosphorique à chaud (80° C) ou d'acide perchlorique-anhydride acétique.

Réponse de M. Bates. — We have done some experiments on electrolytic polishing and have devised a bridge circuit for controling it. This is to be described in a forthcoming paper in *Journ. Scient. Instr.*

Remarque de M. Sucksmith. — I would like to obtain a three dimensional picture of a domain in cobalt, which should be simple on account of the single easy direction of the magnetization. What is the reason for assuming that they are « needles » or « sheets » since the right hand picture of the figure 5 suggests that they are rods whose cross section is that of a hexagonal cluster ?

Remarque de M. Shockley. — It may be appropriate to point out that in figure 17 presented by Dr Bozorth there appear domains of closure which can be understood in terms of the relationship between the crystal grain boundary and crystal axes. The diagram presented here (*fig.* 21) represents a grain boundary ABC which is symmetrical between the two crystals for the segment BC. For the segment BC, domains can form along easy directions with no free poles generated on the boundary. Between points A and B, however, there will be magnetic poles. The magnetostatic energy of these poles may be reduced by introducing reentrant spike domain which reduce the density on the grain boundary. The effect of one such spike is shown in the diagram; in figure 17 of Bozorth's aticle, a number of such spikes are present. The generation of such spikes are frequently observed to be discontinuous and consequently irreversible. This suggests that in polycristalline material an appreciable contribution to the coercive force and hystérésis may be made by discontinuities in the pattern of domain walls, a process quite similar to that discussed by Néel.

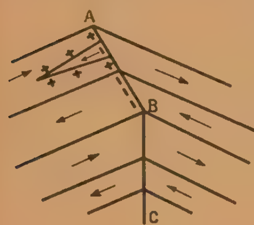


Fig. 21. — Domain structure near a grain boundary.

A une question de M. Guillaud, M. Bates répond. — The field applied perpendicular to the surface was not measured exactly; but it was of the order of 130 Oe.

Remarque de M. Hoselitz. — The powder patterns shown by Dr Bozorth to occur on Alnico V when quenched from 800° C can be explained without any additional assumptions from our views (HOSELITZ and MCCAIG, *Nature*, 1949, 164, p. 581; *Proc. Phys. Soc.*, 1949, B, 62, p. 163). Magnetostriction and other measurements on this material in the fully heat treated condition have shown that the magnetisation energy can be represented by a cubic term and a uniaxial term probably acting in one of the [100] directions. The order of magnitude of these energy are up to 10 ergs : cc. In the quenched material described by Dr Bozorth, these values may be considerably smaller and I cannot comment on this particular case.

However, as mentioned by Dr Bozorth, similar powder patterns are observed by Nesbitt in the fully heat treated material, but only in relatively high fields.

If a field of about 500 Oe is applied in the preferred direction of magnetisation, the field energy term HJ_s becomes of the same order of magnitude as the magnetic anisotropy term estimated in our experiments, and it is consequently likely that at fields of this magnitude, the actual field direction will become the direction of the magnetisation. Hence it can be understood that no unidirectional domains are observed by powder patterns until fields of about the coercive force are applied, when most domains will be very hearly aligned with the field direction and consequently many domains boundaries will have disappeared. Thus large unidirectional domains boundaries will exist in this condition.

Demande de M. Bauer. — Serait-il possible de faire ces expériences pour des corps dont le point de Curie est voisin de la température ordinaire et de voir comment les domaines changent avec la température ?

Réponse négative de MM. Bozorth et Bates.

REFERENCES.

[1] HAMOS L. v. and THIESSEN P. A. — *Z. Physik*, 1931, **71**, 442.
[2] BITTER F. — *Phys. Rev.*, 1931, **38**, 1903.
[3] KAYA S. — *Z. Physik*, 1934, **89**, 796, and 1934, **90**, 551. — SIXTUS K. J. — *Phys. Rev.*, 1937, **51**, 870. — SOLLER T. — *Z. Physik*, 1937, **106**, 485. — ELMORE W. C. and MC KEEHAN L. W. — *Tr. Amer. Inst. Min. Met. Engrs*, 1936, **120**, 236.
[4] ELMORE W. C. — *Phys. Rev.*, 1938, **54**, 1092, and 1942, **62**, 486.
[5] MC KEEHAN L. W. and ELMORE W. C. — *Phys. Rev.*, 1934, **46**, 226.
[6] WILLIAMS H. J. — *Phys. Rev.*, 1946, **70**, 106 and subsequent brief reports. — WILLIAMS H. J., BOZORTH R. M. and SHOCKLEY W. — *Phys. Rev.*, 1949, **75**, 155. — WILLIAMS H. J. and SHOCKLEY W. — *Phys. Rev.*, 1949, **75**, 178.
[7] BITTER F. — *Phys. Rev.*, 1932, **41**, 507.
[8] ELMORE W. C. — *Phys. Rev.*, 1938, **53**, 757.
[9] GERMER L. H. — *Phys. Rev.*, 1942, **62**, 295.
[10] NÉEL L. — *Cahiers de Physique*, 1944, **25**, 21.
[11] KITTEL C. — *Rev. Mod. Physics*, 1949, **21**, 541.
[12] BENFORD F. G. — *Metal Progr.*, 1946, **46**, 94.
[13] CARR W. J. — Private Communication.
[14] NÉEL L. — *J. Physique Rad.*, 1944, (8), **5**, 241.
[15] BATES L. F. and NEALE F. E. — *Physica*, 1949, **15**, 220.
[16] KERSTEN M. — *Physik. Z.*, 1943, **44**, 63.
[17] WILLIAMS H. J. and SHOCKLEY W. — *Phys. Rev.*, 1950, **80**, 000.
[18] SHIH J. W. — *Phys. Rev.*, 1936, **50**, 376.
[19] WALKER J. G., WILLIAMS H. J. and BOZORTH R. M. — *Rev. Sci. Instruments*, 1949, **20**, 947.
[20] HOSELITZ K. and MC CAIG M. — *Physica*, 1949, **15**, 241; *Proc. Phys. Soc.*, London, 1949, **62** B, 652.

DOMAINES ÉLÉMENTAIRES DANS UN MONOCRISTAL DE COBALT

Par L. F. BATES,
Professeur à l'Université de Nottingham.

Pour servir d'introduction à la projection d'un film pris récemment par M. Mee et moi-même sur le déplacement des parois de Bloch dans un cristal de cobalt, je vais vous projeter d'abord quelques clichés. Les figures de Bitter ont été déposées sur la surface d'un cristal de cobalt préparé par M. le Professeur Sucksmith : celle-ci faisait un angle d'environ 4° avec l'axe sénaire.

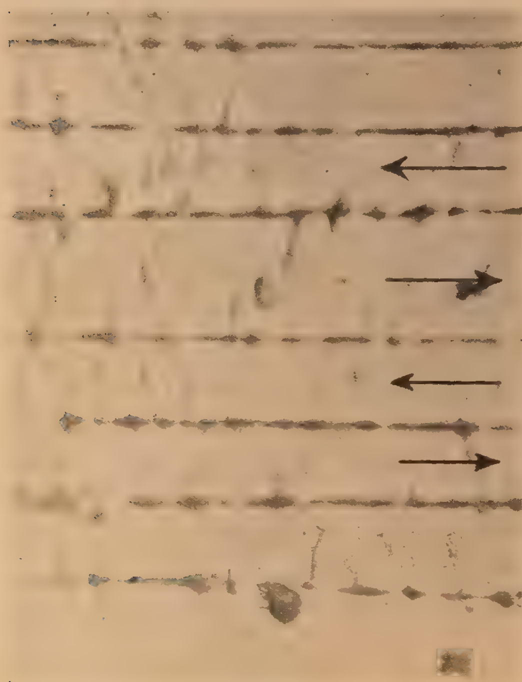


Fig. 1 *a*.
Axe sénaire ↑. Désaimanté. Magnitude = × 187.

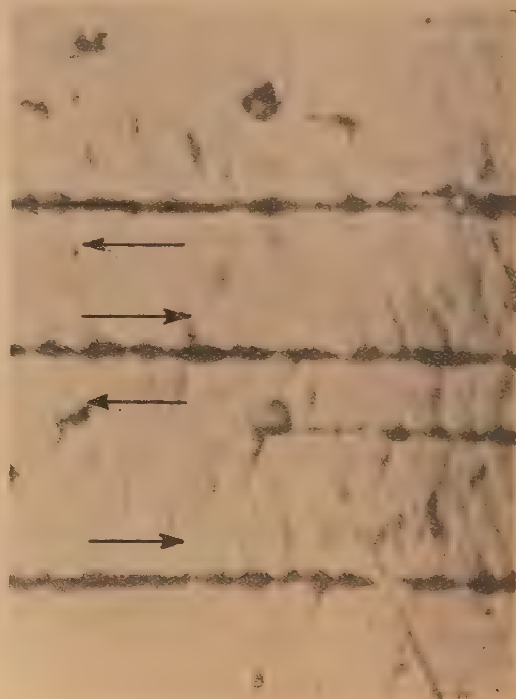


Fig. 1 *b*.
Champ (~ 900 Oe) → Axe sénaire ↑. Magnitude = × 187.

La figure 1*a* montre les lignes de dépôts de poudre correspondant aux traces des parois à 180°. Ici le cristal est complètement désaimanté et les lignes sont parallèles à l'axe; naturellement, les domaines voisins sont successivement aimantés parallèlement et antiparallèlement à la direction de facile aimantation, parallèle à l'axe. Si l'on applique un champ de quelques centaines d'œrsteds parallèle à la surface de la lame et perpendiculaire à l'axe, une ligne sur deux disparaît, car les champs de fuite au-dessus des parois correspondantes deviennent trop faibles pour attirer les particules de poudre (*fig.* 1 *b*). En changeant le sens du champ magnétique, on observe le déplacement bien connu des lignes (*fig.* 1*c*).

Dans le coin inférieur de la figure 2*a*, on trouve une bande hémitrope. Quand le cristal est désaimanté, on trouve les lignes de poudre déjà observées et aussi des « dagues » qui sont des domaines de fermeture et qui pénètrent dans les domaines principaux, limités par les lignes parallèles. Sans doute,

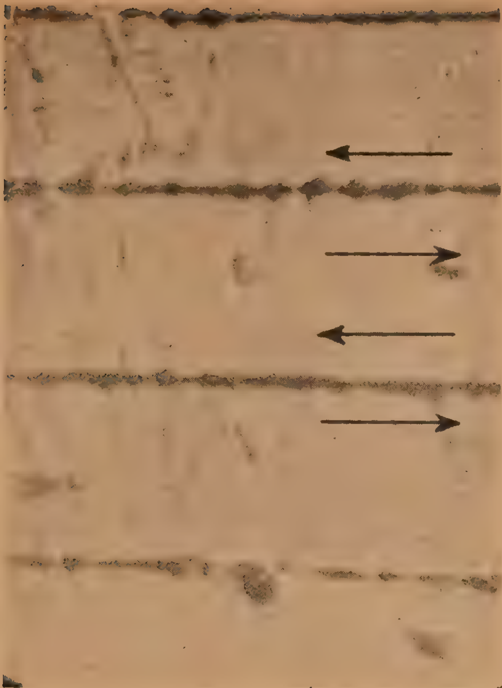


Fig. 1 *c*.
Champ (~ 900 Oe) ← Axe sénaire ↑ Magnitude = × 187.

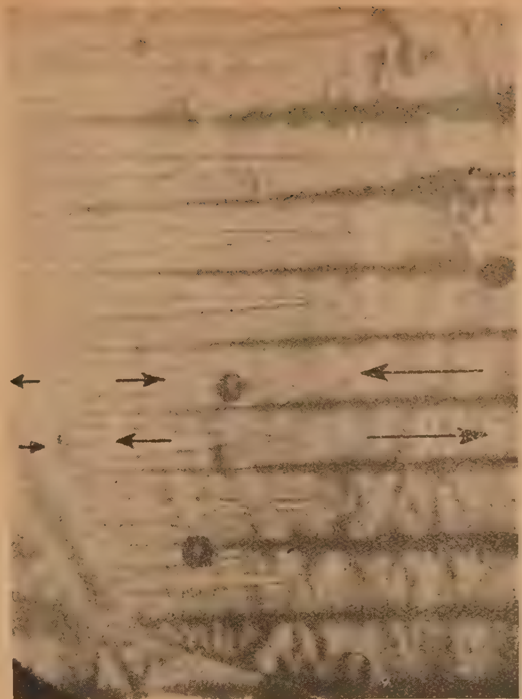


Fig. 2 *a*.
Axe sénaire ↑. Désaimanté. Magnitude = × 187.

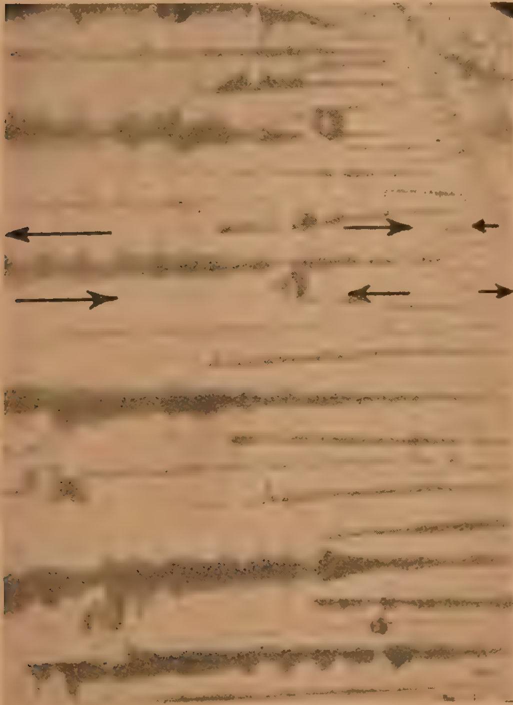


Fig. 2 *b*.
Axe sénaire ↑ Champ (1000 Oe) →. Magnitude = × 187.

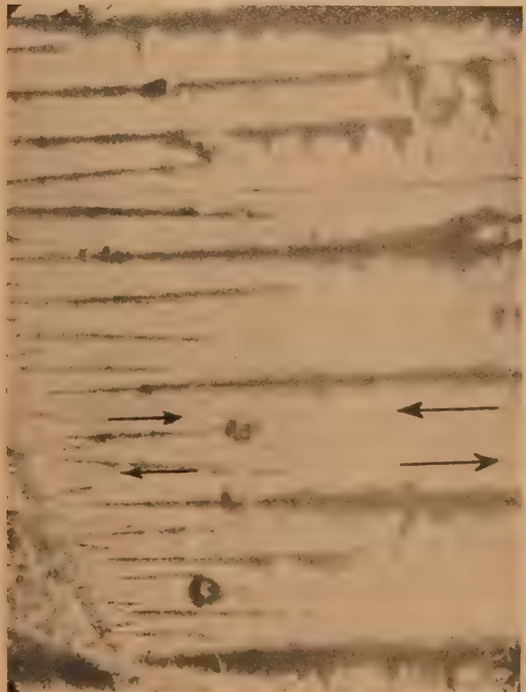


Fig. 2 *c*.
Axe sénaire ↑. Champ (400 Oe) ← . Magnitude = × 187.

chacune de ces dagues est aimantée en sens inverse de l'aimantation du domaine principal à l'intérieur duquel elle est insérée.

Si l'on applique un champ de 400 Oe de gauche à droite, on observe quelques changements dans les dépôts (*fig.* 2*b*). On remarque que les dépôts sont plus épais sur un côté des dagues, ce qui est en accord avec les sens opposés d'aimantation dans les domaines principaux et dans les dagues. En renversant le sens du champ magnétique, l'emplacement des dépôts épais change (*fig.* 2*c*).



Fig. 3 *a*.
Axe sénaire ->. Champ « entre » (130 Oe). Magnitude = × 187.



Fig. 3 *b*.
Axe sénaire ->. Champ « sorte » (130 Oe). Magnitude = × 187.

Les changements de position sont peut-être plus frappants quand le champ appliqué est perpendiculaire à la surface de la lame. La figure 3*a* montre l'effet d'un tel champ de 130 Oe. Comme la lame n'est pas exactement taillée parallèlement à l'axe, les domaines successifs portent des densités magnétiques superficielles positives et négatives. On comprend alors bien que la poudre se dépose sous forme de bandes, en taches parallèles, au-dessus d'un domaine sur deux, ainsi que M. Bozorth l'a expliqué. En renversant le champ, on obtient le dessin complémentaire (*fig.* 3*b*).

Le film de M. Bates est ensuite projeté.

EXPERIMENTS ON A SPECIMEN WITH LARGE DOMAINS

By K. H. STEWART.

Sommaire. — Un monocristal de ferro-silicium était façonné de manière à faciliter la formation de grands domaines. Son cycle d'hystérèse était composé, en grande partie, d'un seul saut de Barkhausen qu'on a étudié en détail et discuté en termes de mouvements des parois des domaines.

1. **Introduction.** — Most ferromagnetic specimens contain a very large number of domains arranged in a complicated three-dimensional pattern. It is difficult to find simple laws connecting the magnetic behaviour of such specimens with the behaviour of the idealized isolated domains which we can treat theoretically. There is therefore special interest in experiments with specimens whose domain structure is simple. There are two known ways of obtaining really simple structures.

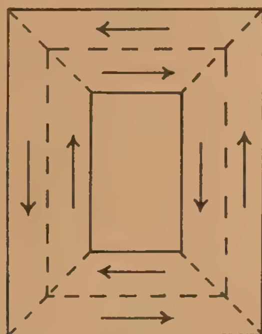


Fig. 1.

The first is the one discovered about 20 years ago and used by Preisach [1], Sixtus and Tonks [2] and others; this is the method where a wire of a material with positive magnetostriction is placed under tension so that the wire is always magnetized along its length either positively or negatively and the change from one state to the other takes place by the passage along the wire of a single 180° domain wall. By studying the movement of this wall a good deal of information has been obtained about the properties of the wall and the factors controlling its movement.

The second simple type of domain structure was found recently by Williams and Shockley [3] (1949). They used a single crystal of silicon-ron that was carefully cut into a rectangular block with a rectangular hole through the centre, all the faces being parallel to (100) planes of the crystal. It was found that the specimen was normally divided into only 8 domains, shown in plan in figure 1, each domain extending right through the crystal. Changes in magnetization occurred by the movement of the central 180° wall dividing the domains forming a clockwise magnetic circuit from those forming an anticlockwise one. An exact correspondance was found between the movement of this wall, made visible by the Bitter pattern technique, and the changes in flux measured electrically.

It is this second experimental arrangement for obtaining simple domain structures that was used in the work to be described.

2. **Preparation of the specimen.** — The specimen was a single crystal of 3 per 100 silicon-iron of external dimensions about 1 cm × 0.75 cm × 0.4 cm pierced by a hole 0.5 cm × 0.25 cm. The faces were all carefully worked until they were within one degree of (100) planes. In the early stages the optical reflections from etch pits were used as a guide to the orientation. A more exact test for the final stages was provided by the Bitter figures formed when colloidal magnetite was applied to the surfaces; if the orientation was not perfect, " fir tree " patterns were formed as described by Williams, Bozorth and Shockley [4] and their direction indicated the way in which the crystal had to be worked in order to correct the orientation.

In most of this work Bitter patterns were obtained after preparing the surfaces in the usual way bey electrolytic polishing, but an alternative method, which may have useful applications in other work, was also developed. In this method the surfaces were prepared by mechanical polishing and the consequent strains, which normally prevent observation of satisfactory patterns, were removed by annealing the specimen. Most annealing methods

produce a film of tarnish on the polished surface, but by annealing in a very high vacuum, provided by a diffusion pump, this difficulty was avoided and well-polished, strain-free surfaces were produced. The patterns obtained by this method were as sharp and clear as those obtained after electrolytic polishing.

After working all the faces to the desired orientation, coils were wound on the specimen to measure its magnetic properties. The field was provided by means of an 18 turn coil wound uniformly round the specimen and flux changes were measured by a 10 turn coil on one limb, connected to a ballistic galvanometer.

3. **Experimental study of the hysteresis loop of the specimen.** — The hysteresis loop measured in the way just described is shown in figure 2. The most striking feature is the large instability in fields of about 0.05 Oe. This can be regarded as a single Barkhausen jump corresponding to reversal of the magnetization in about half the total volume of the crystal. We may assume, for purposes of discussion, that the instability in the magnetization curve corresponds to the passage of a domain wall such as that shown in figure 1 from one position of stable equilibrium to another, so that a study of the " jump " will give information about the factors controlling wall movement. Unfortunately the Bitter patterns obtained on the specimen in various states of magnetization did not reveal any definite domain structure; all that could be seen was a number of isolated " fir trees " on parts of the surface where the orientation was not quite perfect. It is therefore not possible to say eactly what rearrangement of domains corresponded to the large Barkhausen jump of figure 2, though the size of the jump makes it clear that very large domains, with volumes of the order of 1/10 cc. were involved. It is possible that, since this specimen was much thicker than that used by Williams and Shockley, the main domain boundary was in a plane parallel to the surface shown in figure 1 rather than perpendicular to this surface as in Williams and Shockley's experiments.

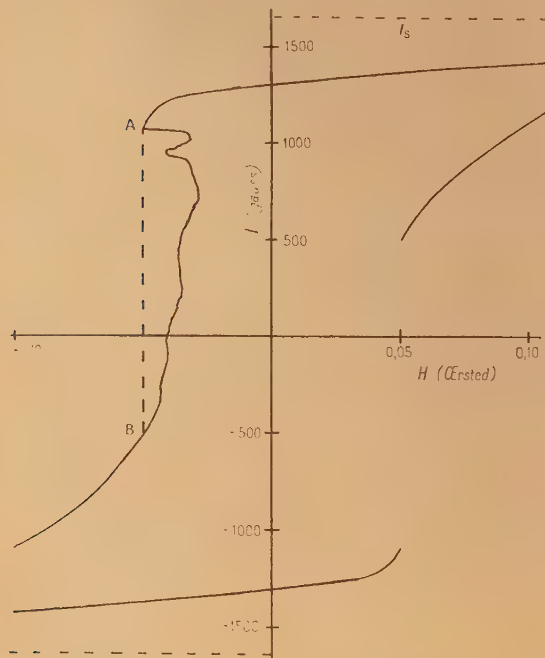


Fig. 2. — I-H, Curve of the specimen.

The change in magnetization between A and B in figure 2 was found to take place quite slowly. It could, in fact, be arrested after it had started by switching off the magnetic field. If the field was then increased again the jump would re-start at a lower field than the original starting field, so that the true magnetization curve is re-entrant, as shown by the full line in figure 2. The re-entrant curve could plotted roughly by manual control of the field, as just described, but a better idea of the form of the curve could be obtained by using an automatic control apparatus shown in figure 3.

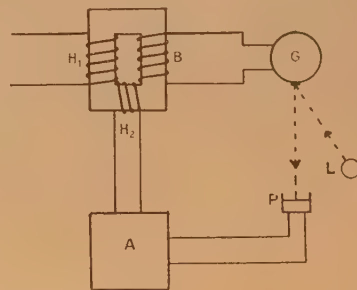


Fig. 3. — Circuit of field control device.
H_1, main field coil; H_2, auxiliary field coil; B, flux coil; G, galvanometer; L, lamp; P, photocell; A, d. c. amplifier.

A flux measuring coil on one limb of the crystal was connected to a sensitive, short period galvanometer. Light reflected from the galvanometer mirror fell on a photocell which controlled the current flowing in a auxiliary field winding on the specimen. The whole arrangement behaved practically linearly so that the field provided by the auxiliary coil was proportional to the galvanometer deflection and hence to the rate of change of magnetization in the crystal. It was arranged that the alteration in auxiliary field caused by a change in magnetization was in

such a direction as to oppose the change. Thus, if the main field was adjusted to bring the crystal to point A figure 2 and cause the jump to start, the galavanometer deflected, and by altering the auxiliary field, changed the total field in the direction required to slow down or stop the jump. Large amplification was used so that a small rate of change of magnetization produced a large change in the auxiliary field and the latter was thus always kpet very near to the value required for equilibrium of the domain wall. In this way it was possible to follow the " true " magnetization curve shown by the full line in figure 2. With the field control device in operation the wall movement was very slow, the whole unstable change from A to B in figure 2 taking about 5 min.

The value of the field at any instant could be obtained from the currents flowing in the main and auxiliary coils and the magnetization could be found by applying a field large enough to cause saturation in one direction or the other and observing the ballistic galvanometer throw. A continuous record of the changes in field and magnetization was obtained by recording photographically the deflection of the galvanometer of the field-controlling device. This deflection was proportional to the auxiliary field and also approximately proportional to the rate of change of magnetization. The area between a trace of galvanometer deflection and the time axis thus measured the total change in magnetization while the height of the trace measured the field. Three typical traces are shown in figure 4.



Fig. 4.

They were all taken under the same conditions but it will be seen that they are not identical, although their main features are the same.

4. **Interpretation of the hysteresis loop.** — The irregular traces shown in figure 4 and the complete hysteresis loop of figure 2, which can be derived from them, provide a good illustration of the processes of hysteresis, which in normal materials are on too small a scale to be accessible to experiment. According to the accepted account of hysteresis the movement of domain walls is opposed by « obstacles » which can be caused in various ways by irregularities of stress or structure in the material. The energy of the material can thus be represented, as a function of the position of the wall, by an irregular curve such as that shown in figure 5. If

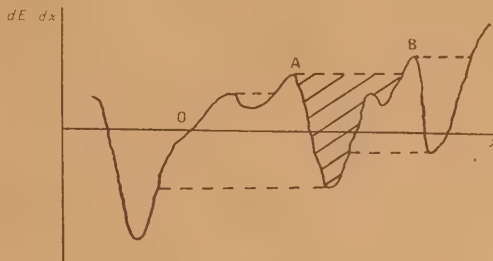


Fig. 5.

an increasing magnetic field is applied, the wall will move from its original equilibrium position at o along the dotted path shown in the figure, the horizontal portions of the path representing irreversible movement from one obstacle to the next. Reversal of the field will, of course, take the wall back along a different path as shown in figure 5. In most materials the scale of the obstacles is so small that a practically smooth hysteresis curve is obtained but in the single crystal specimen, with its large domains, the scale is so much enlarged that we can observe the irregular motion of the walls in some detail.

It is not suggested that the traces in figure 4 show the full detail of the obstacles the wall has to overcome. The limitations of the apparatus, particularly the inertia of the galvanometer, would prevent any irregularities of small wavelength from being observed. The irregular traces shown are, in fact, only smoothed versions of the still more complicated curves that would be obtained in an ideal experiment. The fact that the traces obtained are not quite reproducible, after taking moderate precautions to ensure constancy of conditions, suggests, however, that the smaller obstacles are variable, presumably because they are very sensitive to local stress or temperature fluctuations, and hence that an experiment with higher « resolving power » would give further information only in statistical form.

The energy lost in a hysteresis cycle is, according to the scheme of figure 5, the energy supplied by the field during the various irreversible movements of the wall and is measured by the area between the full curve, corresponding to equilibrium positions of the wall, and the dotted curve indicating the path actually followed; the area representing the

energy lost in the jump from obstacle A to obstacle B is shown by shading in figure 5. For a complete cycle the energy lost is, of course, represented by the area within the complete hysteresis loop. If it were possible to adjust the field quickly enough to maintain the wall in equilibrium at all times, i.e. to follow exactly the full curve of figure 5, the area of the hysteresis loop would shrink to zero and the total energy supplied by the field in performing a cycle would also be zero. In the experiments with the single crystal this process was actually carried out to a limited extent. The hysteresis loss of the crystal measured in the usual way is represented by the area of the outer loop of figure 2, but when the cycle was performed with the field-control device in operation the hysteresis loss, the energy transferred from field to specimen, was reduced by about 12 per 100 because the re-entrant curve of figure 2 was followed. We may suppose that if an apparatus with a quicker response had been used, a more deeply indented curve would heve been followed and the hysteresis loss still further reduced. It does not, however, appear very likely from the curves already obtained that the area of the loop could actually be reduced to zero by this process.

Two comments may be made on this. In the first place the scheme shown in figure 5 implies that for every position of the wall there is only one value of the magnetic field that can give equilibrium; this is true for most of the mechanisms which are supposed to produce obstacles to wall movement so long as mechanical hysteresis effects in the obstacles are ignored. If, however, these are taken into account then the curve showing equilibrium positions will not be a single line as in figure 5, but will itself be a closed hysteresis loop whose area will represent a minimum below which the magnetic hysteresis loss canot be reduced no matter how carefully the field is adjusted. It is possible that the re-entrant curve of figure 2 is an approximate delineation of this minimum loop.

A second possibility is that the obstacle chiefly responsible for the hysteresis loss, of the types considered by Becker, Kersten, Néel and others, are on a very much smaller scale that those revealed in figure 2. In this case figure 5 should be drawn as a curve oscillating in random manner with a very short wavelength and the observed hysteresis loop would be the envelope of this curve. It would then be true that if the rapidly oscillating curve could be followed exactly, the hysteresis loss would become zero, but it would be quite beyond the power of the present apparatus to follow these small-scale oscillations. The irregularities that were actually observed might then be attributed to some other hysteresis mechanism capable of producing a few relatively large-scale obstacles. One simple type of obstacle that might account for the main feature of the hysteresis loop in figure 2, the bending back below the remanence point, is the difficulty of introducing a 180° wall at all. If an ideal crystal of the form shown in figure 1 were first magnetized to saturation in one direction, a very high coercive field would have to be applied before a 180° wall running round the crystal could appear. It is well known, of course, that the coercive field actually needed in a real crystal is considerably reduced because walls can grow out from regions where there are slight defects in the crystal. Even so, a finite field would certainly be needed for the introduction of a new wall and in the particular single crystal under consideration this field may well have the value of about 0.02 Oe required to explain the « hump » at A in figure 2.

5. **The speed of wall movement.** — The interpretation of hysteresis effects in terms of obstacles to wall movement leaves unexplained the actual mechanism by which the hysteresis energy is dissipated in the material. It is shown that as a wall moves, energy is stored up in various forms until an unstable position is reached and the wall moves forward to a new stable position with the release of a certain amount of energy. The speed with which the wall moves will be determined by the mechanism which dissipates this energy. If no other mechanism were available, the wall would move very quickly and the energy would be emitted as electromagnetic radiation, but in practice other mechanisms are present which restrict the speed of wall movement to much lower values and absorb the greater part of the hysteresis energy. We may hope to find out the chief energy-absorbing mechanism in any particular case by a study of the speed of wall movement. Thus Sixtus and Tonks' classic experiments on the speed of 180° walls in nickel-iron wires can be interpreted, as Snœk (1947) has shown, as indicating that the induced eddy currents control the speed and convert the energy into heat in thick wires but that in thin ones this effect is less important and some extra, less well understood, « frictional » mechanism must be assumed to be acting.

The velocity of wall movement was measured in the single crystal specimen by recording photographically the readings of a heavily damped galvanometer connected to the flux coil on the specimen. Measurements were made at the beginning of the movement only, and in these conditions the galvanometer acted as an almost perfect fluxmeter. The wall velocity was measured as a function of applied field by taking the crystal to a point just short of A in figure 2, and then suddenly applying a larger field. A typical fluxmeter record is shown in figure 6. The initial rate of change of flux was obtained by drawing a tangent to the

curve, as shown, and the wall velocity was deduced from this on the assumption that the flux change was due to the movement of a single domain wall



Fig. 6.

of the form shown in figure 1. The results obtained for various values of the applied field ares hown in figure 7. Within the limits of experimental

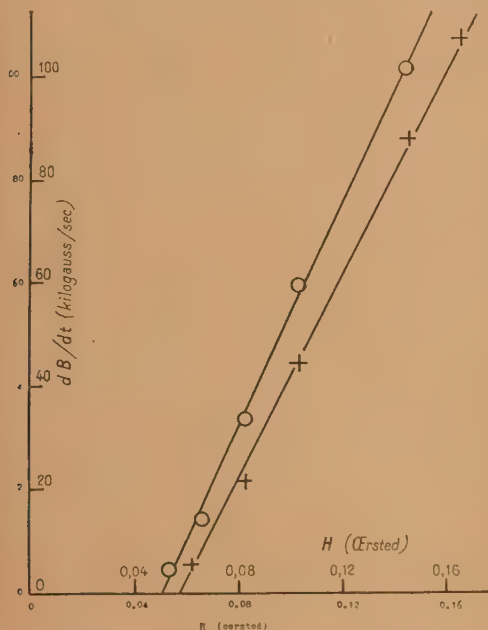


Fig. 7.

error there is a linear relation between velocity and field which can be written

$$V = A(H - H_0)$$

where A and H_0 are constants with the values 6.3 cm : s : Oe and 0.049 Oe respectively. The lower line in figure 7 was obtained by repeating the experiment with the specimen immersed in liquid oxygen (90° K); the value of A and H_0 were then 5.7 cm : s : Oe and 0.056 Oe.

The linear $V - H$ relation implies that the force controlling the speed of wall movement is one increasing linearly with wall velocity. The velocities in the single crystal are much lower than thos that must occur in normal polycrystalline material. These latter velocities have not been observed directly but it can be inferred from magnetic viscosity experiments that they are at least several hundred centimetres a second. Of the various mechanisms that have been suggested as controlling wall velocities the only one that would be expected to give very different velocities in polycrystalline iron and in the present single crystal specimen is the control by eddy currents. Eddy current effects depend strongly on dimensions and should be much greater for the large domains of the single crystal than for the small ones in polycrystals.

It is difficult to calculate the exact effects of eddy currents on the movement of 180° a wall of the form shown in figure 1, but an order of magnitude estimate can be made by assuming the wall to mave as a rigid plane and ignoring edge effects. We then have the situation shown in figure 8, the wall

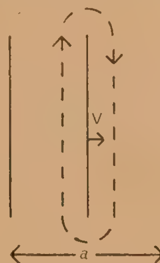


Fig. 8.

and the crystal being supposed to extend indefinitely in a vertical direction. Movement of the wall will induce eddy currents as indicated by the arrows and if we suppose that the speed of the wall is determined by the condition that the field of these eddy currents should be equal and opposite to the applied field, we obtain $V = AH$ with $A = \frac{\rho \times 10^{9}}{[illegible]\,\pi^2 I_s a}$ where ρ is the resistivity of the material, I_s its saturation magnetization and a the thickness of the specimen perpendicular to the wall. The appropriate values for the single crystal specimen are $\rho = 50 \times 10^{-6}\,\Omega$ cm, $I_s = 160$ gauss, $a = 0.24$ cm so that we obtain $A = 1.6$ cm : s : Oe. Although this is of the same order as the experimental value $A = 6.3$ cm : s : Oe, it is several times smaller. The difference can probably be attributed to the crude picture of the motion of the wall used in the calculation. In practice the eddy current field will be much less than the calculated value near the edges of the specimen and the wall will thus advance more rapidly near the edges and so give a greater mean speed.

The temperature dependence of velocity provides further support for the idea that the velocity is controlled by eddy currents rather than by any

effects depending on mechanical relaxation of strains. The latter would be strongly temperature-dependent whereas eddy current effects depend chiefly on the resistivity, which, in silicon-iron, does not very greatly with temperature. The measured decrease in resistivity of a strip sample of the same material on cooling from room temperature to 90° K was 18 per 100, while the observed decrease in the velocity constant A for the single crystal specimen was 10 per 100. In view of the rather large experimental errors in velocity measurement, these values are in fair agreement with each other.

6. **Energy losses in alternating fields.** — We may conclude from the evidence of the previous section that the speed of the main wall movement in the single crystal specimen was controlled by the induced eddy currents and hence deduce that these currents were the means of converting into heat an appreciable fraction of the whole hysteresis loss of the specimen-certainly the fraction represented by the « unstable » area between the full and dotted curves of figure 2 and probably also a considerable additional area corresponding to instabilities too small to be revealed by the present experimental technique. If it is accepted that at least a part of the hysteresis energy of a material is disposed of by eddy currents induced by domain wall movement, it is interesting to enquire how the energy losses observed in alternating fields are to be interpreted. It is usual to divide these losses into three independent components, hysteresis loss, eddy current loss and viscosity loss, but if hysteresis loss is to be attributed partly to eddy currents and if the viscosity effect is also supposed to be due to eddy current control of wall movement, it is no longer obvious that there are three separate components of loss which can be added together.

A satisfactory interpretation is, however, still possible in a material containing many domains. When such a material is taken round its hysteresis loop slowly we may suppose that each domain wall passes through its unstable region at a different instant. As it does so, it will set up, over a limited region of space and time, a system of eddy currents which dissipates the hysteresis energy of the individual domain. The total energy so dissipated may be written

$$W_H = \rho \int_V \int_t (I_1^2 + I_2^2 + \ldots + I_n^2)\, \mathrm{d}V\, \mathrm{d}t.$$

where W_H is the hysteresis loss of the material, ρ its resistivity, I_n the eddy current induced by the nth domain in the volume dV at time t.

If the cycle is performed more quickly there are two differences. In the first place if the applied field changes appreciably during the movement of any domain wall, the speed of that wall will be affected and consequently the eddy currents it induces will change. Each of the terms, I_1^2, I_2^2, ..., I_n^2 may therfore be changed by performing the hysteresis cycle more rapidly and the consequent increase in W_H can be identified with the « viscosity loss ». In most materials the movements of walls are so quick that this effect only becomes appreciable at radio frequencies.

The second effect of rapidly varying fields is to reduce the interval between the wall movements of separate domains until actual overlapping occurs and the eddy current at any point is the sum of contributions from more than one domain. Because the energy converted into heat depends on the square of the current density, this overlapping will cause an increase in the total energy lost. We can write.

$$\begin{aligned} W &= \rho \int_V \int_t [(I_1 + I_2)^2 + I_3^2 + \ldots + (I_k + I_l)^2 \\ &\qquad + \ldots + I_n^2]\, \mathrm{d}V\, \mathrm{d}t \\ &= W_H + \rho \int_V \int_t (2 I_1 I_2 + 2 I_k I_l)\, \mathrm{d}V\, \mathrm{d}t \\ &= W_H + W_E. \end{aligned}$$

where the domains 1 and 2, k and l, are supposed to pass through these unstable regions practically simultaneously, while other domains remain distinct. The second term, W_e, due to « overlapping » of eddy currents can be identified with the eddy current loss calculated according to ordinary macroscopic electromagnetic theory, as can be verified by detailed calculation for particular models.

It thus appears justifiable, in material with many domains, to treat hysteresis, large scale eddy currents and viscosity as producing there distinct components of loss which can be added to give the total loss in an alternating magnetic field, despite the fact that all three components may fundamentally be due to eddy currents. (Other causes of hysteresis and viscosity may, of course, be present in addition to the eddy currents.). In material with small numbers of domains, however, such as the single crystal specimen described above, the distinction between the « microscopic » eddy currents responsible for the hysteresis component of loss and the « macroscopic » ones responsible for the normal eddy current component can no longer be made and special calculations would have to be made to predict the energy loss in an alternating field.

There are clearly many ways in which the experiments that have been described could be improved and extended. They were not intended as much more than a preliminary investigation, made in a rather limited time, of the possibilities of experiments ou specimens of this type. At the end of the experiments the crystal was annealed again in an attempt to improve its propreties. Unfortunately the annealing resulted in the growth of a

number of small crystals within the main one and the unusual properties of the original specimen were lost.

7. **Achnowledgements.** — The author would like to thank Dr H. Lawton and Dr D. Shœnberg for their advice and assistance and the British Electrical and Allied Industries Research Association, which sponsored the programme of research.

Remarque de M. Shockley. — Dr Stewart has proposed that if the magnetic field were properly adjusted during changes in magnetization, the magnetization process might become entirely reversible. Although such a situation might prevail if the field were ajusted locally within the specimen. For the specimens of the type measured at Cambridge and at Bell Telephone Laboratories there will certainly be irreversible energy losses due to the fracture of the Néel spikes. The studies made by Williams are believed to represent very closely the limiting behaviour that would be obtained for vanishing small rates of change, and these studies show two forms of energy losses : one having a memory and associated with the Néel spikes and the other behaving like a dynamic friction.

Dr Stewart has also discussed the relationship between domain behaviour and eddy current losses. It may be worthwile to point out a conclusion reached by Dr Kittel and the speaker based on a consideration of the collapsing cylinder model : If the domain wall is just inside the surface of the specimen, then the eddy current losses are negligible for a given value of $\frac{dB}{dt}$; on the other hand if the radius of the collapsing cylinder is made arbitrarly small, the energy loss increases without limit for a given value of $\frac{dB}{dt}$. Dr Kittel has recently carried out an analysis covering more realistic cases which he uses in discussing anomalous eddy current losses and related problems.

Remarque de M. Snoek. — I should like to point out that the mechanism by which energy is transmitted from one spin to another in the course of a rotation process involving a displacement of a Bloch boundary has not yet been discussed theoretically. It obviously has a bearing too on the phenomenon of ferromagnetic resonance and the damping observed therein.

The experiments by Stewart on boundary displacements in a single crystal should be discussed in connection with the experiments by Dijkstra et Snœk on boundary shift in elastically strained wires of nickel iron.

Remarque de M. Roberts. — If there is magnetostriction, then there will be another mechanism enabling the direct dissipation of magnetic energy of the spins in the domain wall in the form of thermal lattice vibration i.e. without the intervention of eddy currents.

REFERENCES.

[1] Preisach F. — *Physik. Z.*, 1932, **33** 905.
[2] Sixtus K. and Tonks L. — *Phys. Rev.*, 1933, **43**, 931.
[3] Williams H. J. and Shockley W. — *Phys. Rev.*, 1949, **75**, 178.
[4] Williams H. J., Bozorth R. M. and Shockley W. — *Phys. Rev.*, 1949, **75**, 155.

LE JOURNAL DE PHYSIQUE ET LE RADIUM. TOME 12, MARS 1951, PAGE 332.

LA DYNAMIQUE DE LA PAROI DE BLOCH ET LA PERMÉABILITÉ EN HAUTE FRÉQUENCE

Par R. BECKER,
Göttingen.

Sommaire. — Dans la région de la perméabilité initiale, l'aimantation a lieu par suite d'une croissance de domaines favorablement orientés aux dépens de ceux qui ont une direction défavorable. Il faut, pour cela, un déplacement de la paroi (paroi de Bloch) qui sépare les domaines. On montre qu'il faut attribuer à cette paroi une masse d'inertie qu'il est possible d'évaluer exactement. L'effet de cette masse d'inertie est, qu'à très haute fréquence, la paroi ne peut plus suivre les variations du champ. On discute la question de savoir dans quelle mesure cette hypothèse explique la disparition de susceptibilité qu'on observe.

1. La statique de la paroi de Bloch. — 2. Le mouvement de la paroi dans le champ alternatif homogène. — 3. L'inertie de la paroi : *a*. la structure de la paroi au repos; *b*. l'énergie de la paroi en mouvement. — 4. Le frottement par courant induit interne. — 5. L'ordre de grandeur des fréquences caractéristiques ω_0 et ω_1. — 6. Comparaison avec la théorie de Snoek de la résonance ferromagnétique des ferrites. — 7. L'inhomogénéité du champ résultant de l'effet de peau.

1. La statique de la paroi de Bloch. — Nous appelons paroi de Bloch la région d'un cristal ferromagnétique dans laquelle la direction de l'aimantation spontanée passe d'une direction privilégiée à une autre. Cette direction privilégiée peut en particulier être déterminée par l'énergie magnétocristalline ou l'énergie de tension. La modification de l'aimantation moyenne qu'on observe aux champs faibles (dans la zone de la perméabilité initiale) est créée en général par une modification dans l'occupation de diverses directions privilégiées, modification qui est rendue possible par un déplacement des parois de Bloch. Ceci résulte simplement du fait que pour le fer par exemple la perméabilité initiale est de plusieurs puissances de dix fois plus grande qu'on ne devrait l'atteindre dans des processus de pure rotation (processus dans lequel l'aimantation quitte la direction de facile aimantation par une rotation). Le fait que le phénomène est réversible indique qu'il existe pour les parois des positions d'équilibre vers lesquelles elles reviennent lorsqu'on a supprimé le faible champ extérieur. On comprend théoriquement de telles positions d'équilibre lorsqu'on tient compte des tensions internes qui existent toujours à l'intérieur du matériau; celles-ci favorisent certaines positions de la paroi par rapport à d'autres. Cette préférence provient d'abord du fait que la paroi possède une énergie spécifique γ (erg : cm²) qui dépend de l'anisotropie du matériau au point considéré (énergie magnétocristalline K et énergie de tension $\lambda\sigma_i$). De plus, toutefois, les tensions internes agissent par le fait qu'elles produisent également à l'intérieur du domaine aimanté d'une manière homogène de petites déviations irrégulières de la direction d'aimantation par rapport à la direction privilégiée au point de vue cristallographique et qu'elles créent ainsi un champ magnétique interne H_i (div $H_i = -4\pi$ div $\mathcal{M}_s$). Comme l'a montré en particulier Néel d'une manière approfondie, on peut s'attendre à ce que les parois préfèrent les positions pour lesquelles l'énergie de ce champ interne est particulièrement faible.

On est donc conduit, tant par l'expérience que par les considérations théoriques, à attribuer à la paroi de Bloch une position d'équilibre à laquelle elle est liée par une force élastique telle que sous l'action d'une pression P agissant sur la paroi celle-ci subisse un déplacement proportionnel à P X $= \frac{P}{\alpha}$. Nous caractérisons par la constante α ainsi introduite la force de la liaison élastique. On sait comment on peut l'interpréter en principe par l'hypothèse que l'énergie de paroi γ est fonction de la position. Nous nous proposons ici de déduire sa valeur de la perméabilité initiale. Si par exemple une paroi à 90° se trouve dans un champ magnétique H parallèle à la direction d'aimantation privilégiée d'un des deux domaines voisins de la paroi, la paroi subit une pression ayant une valeur $H\mathcal{M}_s$ c'est-à-dire subit un déplacement

élastique

$$\chi = \frac{H \mathfrak{M}_s}{\alpha}. \tag{1}$$

Si l est la distance moyenne de deux parois de Bloch, la quantité $\frac{X}{l}$ représente la fraction du volume total qui est balayé en entier par les parois de Bloch lors de leur déplacement, et $\mathfrak{M}_s \frac{X}{l}$ serait donc la modification de l'aimantation. Pour n'importe quelle autre orientation de H, X serait plus petit que $\frac{H\mathfrak{M}_s}{\alpha}$, et d'autre part pour des parois à 180° il faudrait ajouter un facteur 2. Nous choisissons par conséquent comme relation entre la constante de rappel α et la susceptibilité initiale χ_0, la relation vraie quant à l'ordre de grandeur

$$\chi_0 = \frac{\mathfrak{M}_s^2}{l\alpha}. \tag{2}$$

Les estimations habituelles de la dimension l d'un domaine de Weiss conduisent à $l \cong 10^{-4}$ cm. Par conséquent, d'après 2, la « constante de rappel » α de la paroi devient mesurable. Or, le déplacement quasi statique indiqué ci-dessus subit une série d'importantes modifications quand le champ appliqué H_a est fonction du temps, c'est-à-dire par exemple lorsque nous aimantons avec un champ alternatif. Les modifications qu'il faut alors considérer sont de diverses natures : une partie interviendrait déjà si le champ extérieur H_a était homogène à l'intérieur du cristallite considéré (ce qui en général n'est pas vrai à cause de l'effet de peau). L'autre partie provient précisément de l'effet de peau qui empêche, à des fréquences élevées, la pénétration du champ dans la mesure où la profondeur de pénétration D devient inférieure à la dimension l d'un domaine de Weiss. Dans ce qui suit nous nous occuperons principalement de la première partie (champ homogène). Ce n'est qu'après que nous parlerons de l'influence de l'inhomogénéité du champ qui est importante mais n'a jusqu'ici été étudiée que d'une manière incomplète.

2. **Le déplacement de la paroi dans un champ alternatif homogène**. — Le déplacement d'un point matériel lié d'une manière élastique est commandé par l'intensité de la liaison, l'inertie et le frottement. Nous trouvons précisément ces parois caractéristiques pour la paroi de Bloch. L'intensité de la liaison α a déjà été introduite ci-dessus. L'inertie m_w (g : cm²) a été découverte récemment par W. Döring (1948) : il a montré que l'énergie des parois en mouvement est plus grande d'un terme additif proportionnel à v^2 que celle de la paroi au repos. Nous nous en occuperons plus loin explicitement. Le frottement (une force de frottement β_v proportionnelle à v) prend naissance parce que les courants induits produits lors de la modification de $\mathfrak{M}$ à l'endroit où se trouve la paroi engendre un champ proportionnel à v qui est opposé au champ extérieur H_a. Si l'on connaît les trois constantes m_w, β, α, l'équation statique (1) doit donc être transformée en

$$m_w \ddot{\chi} + \beta\dot{\chi} + \alpha\chi = H_a \mathfrak{M}_s \tag{3}$$

qui, dans le cas d'un champ périodique ($H_a \approx l^{i\omega t}$) donnerait pour le lieu X où se trouve la paroi, la rotation

$$\chi = \frac{H_a \mathfrak{M}_s}{\alpha + i\omega\beta - \omega^2 m_w} \tag{4}$$

Nous devrions donc nous attendre à une susceptibilité

$$\chi(\omega) = \chi_0 \frac{1}{1 + i\omega\frac{\beta}{\alpha} = \omega^2 \frac{m_w}{\alpha}}. \tag{4a}$$

Notre but principal va être d'obtenir des renseignements au sujet des deux fréquences caractéristiques $\omega^1 = \frac{\alpha}{\beta}$ et $\omega_0 = \sqrt{\frac{\alpha}{m_w}}$ qui apparaissent ici.

3. **L'inertie de masse de la paroi**. — *a. La structure de la paroi au repos*. — Pour celle-ci le fait essentiel déjà remarqué par Landau et Lifschitz et sur lequel plus tard Néel a insisté avec beaucoup de force est que la composante $\mathfrak{M}_n$ de l'aimantation suivant la normale à la paroi doit avoir partout dans la paroi une valeur constante. Un écart notable à cette prescription conduirait à l'apparition de charges magnétiques libres et par suite à des champs internes qui ne pourraient pas être compatibles avec l'état de repos qu'on a supposé. Par suite des aimantations $\mathfrak{M}_1$ et $\mathfrak{M}_2$ sur les deux faces de la paroi doivent également faire un angle égal avec la normale à la paroi. Si nous introduisons pour la direction de $\mathfrak{M}$ des coordonnées polaires θ, φ la normale étant l'axe polaire le long duquel on mesure la coordonnée ξ, seul l'azimut est une fonction de ξ avec les valeurs initiales et finales φ_1 et φ_2 alors que θ a partout la valeur θ_0. L'énergie de la paroi, par centimètre carré est donnée par la formule bien connue

$$\mathcal{L} = \int_{-\infty}^{+\infty} \left\{ \frac{A a^2 n \sin^2\theta_0}{4} \left(\frac{d\varphi}{d\xi}\right)^2 + k Q(\varphi) \right\} d\xi. \tag{5}$$

Dans cette formule A représente l'intégrale d'échange a la constante réticulaire, n le nombre de spins par centimètre cube, $a^3 n$ est donc le nombre de spins dans la cellule élémentaire. K est la constante de l'énergie magnétocristalline. Si α_1, β_1, γ_1, sont les cosinus directeurs de $\mathfrak{M}$ par rapport aux axes du réseau cristallin, on a

$$Q(\varphi) = \alpha_1^2\beta_1^2 + \beta_1^2\gamma_1^2 + \gamma_1^2\alpha_1^2,$$

où α_1, β_1 et γ_1 doivent être exprimés en fonction de l'angle polaire $\theta = \theta_0$ et de φ. La structure de la paroi est déterminée par la valeur de $\varphi(\xi)$ qui rend $\mathcal{L}$ minimum. Nous appelons γ_0 cette valeur minimum de $\mathcal{L}$. En posant pour abréger

$$\delta^2 = \frac{A\,a^2 n}{K} \tag{6}$$

on a

$$\mathcal{L} = K\int_{-\infty}^{+\infty}\left\{\frac{\delta^2 \sin^2\theta_0}{4}\left(\frac{d\varphi}{d\xi}\right)^2 + Q(\varphi)\right\}d\xi. \tag{6 a}$$

De la relation d'Euler du problème des variations de $\int L(\varphi'\varphi)\,d\xi$, soit

$$\frac{d}{d\xi}\frac{\partial L}{\partial\varphi'} = \frac{\partial L}{\partial\varphi},$$

il résulte immédiatement que $\varphi'\dfrac{\partial L}{\partial\varphi'} - L$ est une constante. Il résulte donc de (6a) que $\dfrac{\delta^2}{4}\left(\dfrac{d\varphi}{d\xi}\right)^2 - Q(\varphi)$ est une constante.

En particulier, si, comme nous l'admettons, on a $Q(\varphi_1) = Q(\varphi_2) = 0$, on a partout

$$\frac{\delta^2}{4}\sin^2\theta_0\left(\frac{d\varphi}{d\xi}\right)^2 = Q(\varphi). \tag{7}$$

nous obtenons donc deux expressions équivalentes de γ_0, à savoir

$$\gamma_0 = \frac{A\,a^2 n}{2}\sin^2\theta_0\int_{-\infty}^{+\infty}\left(\frac{d\varphi}{d\xi}\right)^2 d\xi \tag{8 a}$$

et

$$\gamma_0 = 2K\int_{-\infty}^{+\infty} Q(\varphi)\,d\xi. \tag{8 b}$$

De ces deux formules pour γ_0, la première (8a) joue un rôle décisif dans le calcul de la masse d'inertie m_w et la seconde est particulièrement commode pour le calcul pratique de γ_0. C'est que d'après (7) on a

$$d\xi = d\varphi\,\frac{\delta}{2}\sin\theta_0\,\frac{1}{\sqrt{Q}},$$

de telle sorte que nous obtenons pour γ_0 l'expression

$$\gamma_0 = K\,\delta\sin\theta_0\int_{\varphi_1}^{\varphi_2}\sqrt{Q(\varphi)}\,d\varphi \tag{9}$$

dans laquelle la fonction $\varphi(\xi)$ n'intervient plus. Dans le cas particulièrement simple de la paroi à 90° avec $\theta_0 = \frac{\pi}{2}$, c'est-à-dire où la normale à la paroi est dans la direction x, $\mathfrak{M}_1$ dans la direction y, et $\mathfrak{M}_2$ dans la direction z on a

$$\alpha_1 = 0, \quad \beta_1 = \cos\varphi, \quad \gamma_1 = \sin\varphi, \quad \varphi_1 = 0, \quad \varphi_2 = \frac{\pi}{2}.$$

Ainsi

$$\sqrt{Q} = \beta_1\gamma_1 = \frac{1}{2}\sin L\varphi$$

et

$$\gamma_0 = K\,\delta = \frac{A\,a^2 n}{\delta}. \tag{10}$$

Dans ce cas l'intégration de (7) nous fournit explicitement la variation de la fonction $\varphi(\xi)$: On déduit de

$$\frac{d\varphi}{d\xi} = \frac{1}{\delta}\sin 2\varphi$$

la relation

$$\frac{1}{2}\ln \operatorname{tg}\varphi = \frac{\xi + C'}{\delta}.$$

Avec $C' = 0$ nous avons par conséquent

$$\varphi(\xi) = \operatorname{arc\,tg} e^{\frac{2\xi}{\delta}}.$$

φ croit de 0 à $\frac{\pi}{2}$ quand ξ va de $-\infty$ à $+\infty$. Pour $\xi = 0$ (milieu de la paroi) on a $\varphi = 45°$, pour $\xi = \frac{\delta}{2}$ φ devient égal à 70°, de telle sorte que sur la distance δ que nous avons désignée comme épaisseur de paroi, φ croit de 20° à 70°.

b. L'énergie de la paroi en mouvement. — Nous allons maintenant considérer une paroi qui se déplace dans la direction $O\xi$ de sa normale avec une vitesse v sous l'effet d'un champ extérieur H_a, parallèle à son plan. Alors φ dépend non seulement de ξ mais aussi de t de telle manière qu'on ait la relation :

$$\varphi(\xi, t + \Delta t) = \varphi(\xi - v\,\Delta t, t).$$

Les spins individuels doivent alors tourner autour de la direction $O\xi$ avec une vitesse angulaire

$$\frac{\partial\varphi}{\partial t} = -v\frac{\partial\varphi}{\partial\xi} \tag{11}$$

Comment cette rotation peut-elle avoir lieu ? Elle n'est évidemment possible que si un champ H_ξ dont la valeur est donnée par la relation

$$\frac{\partial\varphi}{\partial t} = \frac{e}{mc}H_\xi \tag{12}$$

agit dans la direction $O\xi$ c'est-à-dire normalement à la paroi. Ce champ transversal décisif pour le déplacement de la paroi ne peut apparaître que parce que les spins individuels sont dans la partie médiane de la paroi, tournés hors de la direction $\theta = \theta_0$ par le champ longitudinal (extérieur). Par suite de cela la divergence nulle ($\operatorname{div}\mathfrak{M} = 0$) de l'aimantation, caractéristique de la paroi au repos, est troublée, ce sont les masses magnétiques libres

qui, conformément à l'équation

$$\frac{\partial}{\partial \xi}(H_\xi + 4\pi \mathfrak{M}_\xi) = 0$$

produisent le champ transversal H_ξ. Il faut remarquer que pour toutes les valeurs de v qui entrent en considération, pratiquement la variation de $\mathfrak{M}_\xi$ qu'on vient de décrire reste extraordinairement petite en comparaison de $\mathfrak{M}_s$.

Cette circonstance permet un calcul extrêmement simple de l'énergie γ d'une paroi en mouvement. Celle-ci se compose :

1° de l'énergie au repos donnée par (8);

2° de la légère augmentation d'énergie d'échange et d'énergie magnétocristalline résultant de la faible modification de direction des spins;

3° de l'énergie du champ transversal $\frac{1}{8\pi}\int H_\xi^2\, d\xi$.

La seconde partie peut toutefois être considérée comme étant infiniment petite d'ordre élevé car nous nous trouvons au voisinage d'un minimum de $\mathcal{E}$ (formule 6*a*). Une justification approfondie du caractère négligeable de ce terme est donnée par Döring dans le travail cité. Le seul accroissement d'énergie est dû, par conséquent, au champ transversal calculé en (12). Nous obtenons donc, en utilisant (11) :

$$\gamma - \gamma_0 = \frac{1}{8\pi}\int_{-\infty}^{+\infty} H_\xi^2\, d\xi = \frac{1}{8\pi}\left(\frac{mc}{e}\right)^2 v^2 \int \left(\frac{\partial \varphi}{\partial \xi}\right)^2 d\xi.$$

La valeur de l'intégrale qui reste peut être tirée immédiatement de (8)

$$\gamma - \gamma_0 = \frac{1}{8\pi}\left(\frac{mc}{e}\right)^2 v^2 \frac{2\gamma_0}{A\, a^2 n \sin\theta_0}. \tag{13}$$

Ceci est exactement la formule de Döring pour l'énergie cinétique d'une paroi en mouvement. Si l'on pose $\gamma - \gamma_0 = \frac{1}{2} m_w v^2$ il en résulte

$$m_w = \frac{1}{2\pi}\left(\frac{mc}{e}\right)^2 \frac{2\gamma_0}{A\, a^2 n \sin\theta_0}.$$

Si nous nous bornons pour une discussion ultérieure au cas de la paroi à 90° qui était à la base de l'équation (10) ci-dessus nous obtenons l'expression simple

$$m_w = \frac{1}{\pi}\left(\frac{mc}{e}\right)^2 \frac{1}{\delta}, \tag{14}$$

où δ représente l'épaisseur de paroi. (On reconnaît immédiatement dans cette expression que m_w représente réellement un quotient masse/surface car $\frac{e^2}{mc^2}$ est le rayon de l'électron classique r_0 donc $m_w = \frac{1}{\pi}\frac{m_{el}}{r_0 d}$).

4. **Le frottement dû aux courants de Foucault.** — Pour une discussion ultérieure de notre équation de mouvement (3) il nous faut encore trouver une formule pour la constante de frottement β. Elle nous est fournie par le champ magnétique de freinage dû aux courants de Foucault induits, par les modifications de l'aimantation au point où se déplace la paroi. Si l'aimantation $\mathfrak{M}$ est donnée en fonction de x, y, z, t, les équations de Maxwell fournissent pour le calcul du champ créé la relation

$$\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial t} - \frac{c^2}{4\pi\sigma}\Delta\mathcal{H} = -4\pi\frac{\partial \mathfrak{M}}{\partial t} + \frac{c^2}{\sigma}\,\text{grad div}\,\mathfrak{M}.$$

Nous n'indiquerons ici que la formule approchée pour une paroi cubique d'arête l donnée autrefois (R. Becker, 1939) à propos du calcul rigoureux d'intégration de cette relation. On obtient à l'emplacement de la paroi pour le champ magnétique de freinage

$$H_{br} = -v M_s \frac{l\sigma}{c^2}.$$

Dans cette expression M_s représente la différence entre les vecteurs aimantation des deux côtés de la paroi. D'autre part, $H_{br} M_s$ donne la pression sur la paroi. Pour notre constante β nous obtenons donc (à un facteur de l'ordre de 1 près)

$$\beta = \pi^2 M_s^2 \frac{l\sigma}{c^2}. \tag{15}$$

5. **L'ordre de grandeur des fréquences caractéristiques ω_0 et ω_1.** — Pour obtenir une représentation de ce que signifient les grandeurs m_w et β ainsi déterminées, nous introduisons les fréquences

$$\omega_0 = \sqrt{\frac{\alpha}{m_w}} \qquad \text{et} \qquad \omega_1 = \frac{\alpha}{\beta} \tag{16}$$

En fonction de celles-ci la susceptibilité complexe $\chi(\omega)$ est donnée, dans la mesure où elle est conditionnée par les déplacements de paroi que nous considérons ici, par la formule

$$\chi(\omega) = \chi(0)\frac{1}{1 - \frac{\omega^2}{\omega_0^2} - i\frac{\omega}{\omega_1}} \tag{17}$$

déduite de l'expression 4.

Une vérification directe de cette formule à l'aide de résultats expérimentaux n'apparaît pas *a priori* comme très raisonnable car l'homogénéité supposée du champ excitateur est contrariée par l'effet de peau. Il est néanmoins intéressant de considérer l'ordre de grandeur des fréquences caractéristiques ω_0 et ω_1 introduites dans la relation 16. Si nous utilisons la valeur $\alpha = \frac{M_s^2}{l\chi_0}$, dont nous avons donné l'origine

en (2) il résulte de (14), (15) et (16)

$$\omega_0 = \frac{M_s}{\sqrt{\chi_0}}\sqrt{\frac{\bar{\delta}}{l}}\sqrt{\pi}\,\frac{e}{mc} \qquad \text{et} \qquad \omega_1 = \frac{c^2}{\pi^2\chi_0\sigma l^2}. \quad (18)$$

Nous croyons que ω_0 est au facteur $\sqrt{\frac{\bar{\delta}}{l}}\sqrt{\pi}$ près égal à la fréquence de Larmor de la rotation d'un spin libre dans le champ $\frac{M_s}{\sqrt{\chi_0}}$, ω_1 par contre peut se décrire de la manière la plus simple à l'aide de la profondeur de pénétration introduite dans la théorie de l'effet de peau

$$D^2 = \frac{c^2}{2\pi\sigma\omega\mu}.$$

Le quotient $\frac{\omega}{\omega_1}$ dans notre formule de dispersion est donc essentiellement identique au rapport $\frac{l^2}{D^2}$ des carrés de la dimension des domaines l et de la profondeur de pénétration D (18 *a*). Nous reviendrons sur cette relation en même temps que nous nous occuperons d'un travail de Kittel (1946).

Numériquement on obtient à peu près pour le fer avec

$$l = 10^{-4}\,\text{cm}, \qquad \delta \sim 3.10^{-6}\,\text{cm}, \qquad \chi_0 \sim 10,$$
$$\omega_0 \approx 3{,}5.10^{9} \qquad \text{et} \qquad \omega_1 \approx 10^{10}.$$

Dans notre formule de dispersion (17) on a donc $\frac{\omega}{\omega_0} = 1$ pour 360 Mc c'est-à-dire $\lambda \approx 54$ cm et $\frac{\omega}{\omega_1} = 1$ pour 1 600 Mc, soit pour $\lambda \approx 19$ cm.

Ces deux nombres sont effectivement dans la zone où a lieu la chute vers l'unité de la perméabilité. De plus, il pourrait résulter de ce calcul, malgré le peu de sûreté des valeurs introduites, que ω_0 soit nettement plus petit que ω_1. Ceci signifierait que *l'inertie de la paroi est plus importante que le freinage par courants de Foucault* pour le commencement de la chute de perméabilité qu'on observe lorsque la fréquence croît. Ce résultat de la théorie de Döring est particulièrement intéressant en vue de l'étude des oxydes ferromagnétiques pour lesquels il ne peut être question d'un freinage efficace par les courants de Foucault et qui ont néanmoins, pour des fréquences du même ordre de grandeur que pour le fer et le nickel, une chute de la perméabilité. C'est ainsi que Birks (1946) trouve pour $\gamma Fe_2O_3 + Fe_3O_4$ la chute de perméabilité à des longueurs d'ondes comprises entre 100 et 10 cm. Des remarques analogues ont été faites par Welch et Nicks (1950). Il est actuellement difficile de décider si dans ces mesures il s'agit purement de déplacements de paroi ou si ce n'est pas plutôt la résonance ferromagnétique associée aux phénomènes de rotation qui joue toujours un rôle décisif.

6. **Comparaison avec la théorie de Snœk de la résonance ferromagnétique dans les ferrites.** — Sous ce rapport l'étude de Snœk (1947, 1948) est d'un intérêt particulier : quand un spin est lié par un « champ de rechange » H_p à une position privilégiée caractérisée par celui-ci, il subit, lorsqu'on écarte de cette position, une précession de fréquence $\omega' = \frac{e}{mc} H_p$ autour de cette position. Si un faible champ continu H agit perpendiculairement au champ H_p les spins subissent une rotation d'un angle $\frac{H}{H_p}$ à partir de leur position de repos; en raison de cette rotation on observe une susceptibilité $X_{st} = \frac{M_s}{H_p}$. Lorsqu'agit un champ alternatif de fréquence ω il faut par contre s'attendre à une susceptibilité

$$\chi(\omega) = \chi_{st}\,\frac{1}{1 - \frac{\omega^2}{\omega'^2}}$$

où $\omega' = \frac{e}{mc} H_p$ signifie la fréquence de Larmor citée précédemment. A l'aide des valeurs données pour la perméabilité statique on peut éliminer l'inconnue H_p. En tenant compte du fait que dans les mesures réelles H_p peut avoir n'importe quelle direction par rapport à H, Snoek obtient encore un facteur 3/2. Enfin, il résulte ainsi pour la fréquence de résonance

$$\omega' = \frac{3}{2}\,\frac{e}{mc}\,\frac{M_s}{\chi_{st}}. \quad (19)$$

Cette formule qui, selon Snœk, donne la fréquence de résonance dans les processus de rotation présente une ressemblance extrêmement surprenante avec notre formule (18) donnant la fréquence propre ω_0 de la paroi liée d'une manière élastique. ω' est plus grand d'un facteur $\sqrt{\frac{l}{\delta}}$ et plus petit d'un facteur $\sqrt{X_0}$ que ω_0, soit en tout peut-être cinq fois plus grand; de toute manière ω' est d'un ordre de grandeur tout à fait comparable à ω_0. Cette circonstance indique d'une manière très certaine que par une théorie soignée et par des indications plus précises au sujet des valeurs à introduire on peut déterminer d'une manière incontestable s'il s'agit réellement dans la résonance qu'on observe des vibrations propres des parois de la précession de Larmor autour d'une direction privilégiée.

7. **L'effet de peau comme cause de l'inhomogénéité du champ.** — Une comparaison de la théorie avec les valeurs véritablement mesurées pour la dispersion de la perméabilité est rendue très difficile dans le cas du fer ou du nickel par la faible profondeur de pénétration du champ alternatif. Il est évident qu'on ne peut en principe déter-

miner expérimentalement que les propriétés d'une couche mince superficielle. Mais dans la surface, la division du matériau en domaines et par suite la position des parois de Bloch doit être essentiellement différente de ce qu'elle est à l'intérieur, en particulier si, comme l'ont exposé Landau et Lifschitz, il ne doit pas y avoir apparition de masses magnétiques libres. Ces masses magnétiques ne peuvent d'ailleurs être totalement évitées s'il n'y a pas, par hasard, une direction cristallographique privilégiée comprise dans la surface du cristallite. Döring en particulier (1949) a récemment signalé ce point.

Mais même dans ce cas idéal où la surface (pour le fer) coïncide précisément avec une face du cube de la maille, il faut tenir compte du fait que le champ qui agit dans l'étendue d'une paroi de Bloch déterminée n'est nullement constant, mais varie tant en amplitude qu'en phase d'un point à un autre. Kittel (1946) en particulier a attiré l'attention là-dessus. Nous allons schématiser rapidement la théorie qu'il propose. Supposons que le plan $z = 0$ soit la surface d'un cristallite. Dans le plan $y = 0$ se trouve une paroi de Bloch. L'aimantation M_s a pour $y < 0$ la direction des x négatifs et pour $y > 0$ la direction des x positifs. Si l'onde électromagnétique pour laquelle H est parallèle à Ox tombe sur la substance, il y aura sur la paroi une pression dans la direction des y négatifs si H_a est positif. Mais ce n'est que dans la surface que la pression a cette direction. Si D est comparable à l cette pression variera tant en grandeur qu'en signe pour les parties de la paroi situées plus profondément. Kittel fait l'hypothèse que la paroi ne peut se déplacer rigidement qu'en entier de telle sorte que seule la force $2M_0\int_0^l H_x(z)\,dz$ entre en ligne de compte pour son déplacement. On obtient ainsi une relation très compliquée entre le champ $H_x(0)$ agissant à la surface et l'aimantation. En effectuant le calcul correspondant, Kittel obtient numériquement les valeurs μ_R et μ_L qu'on observe expérimentalement, ce qui paraît utile, en fonction du rapport $\frac{l}{D}$. Quoique, en ce qui concerne l'influence du freinage par courants de Foucault, c'est-à-dire en ce qui concerne notre fréquence, le raisonnement de Kittel constitue une approximation nettement meilleure pour exprimer ce qui se passe réellement, les valeurs qu'il calcule pour μ_R et pour μ_L ne diffèrent pas tellement de celles qu'on obtient dans l'hypothèse utilisée ci-dessus d'un champ homogène avec $\omega_1 \approx \frac{l^2}{D^2}$ tant qu'on ne va pas à des fréquences extrêmement élevées. Kittel signale lui-même quelques points pour lesquels ce modèle peut encore être amélioré. De plus, il manque naturellement chez lui l'influence de l'inertie de la paroi découverte par Döring. Il n'est pas possible actuellement de prévoir si une telle amélioration de la théorie conduirait à une allure essentiellement différente de la courbe représentant $\mu(\omega)$ en fonction de la fréquence. Signalons en particulier ici un intéressant travail de H. J. Leeuwen (1949) et les mesures de J. Schmidt (1948). Selon celles-ci la grandeur μ_L tombe d'une manière beacoup plus abrupte vers 1 qu'on ne le prévoit par une quelconque des théories actuelles. Par exemple dans un cas, l'ensemble de la chute est concentrée dans le domaine de longueur d'ondes compris entre $\lambda = 68$ cm $\lambda = 65$ cm. Ce comportement diffère également d'une manière fondamentale des autres résultats connus et par exemple des mesures dont Kittel a rendu compte. Il est donc extrêmement désirable d'obtenir sur ce sujet de plus amples éclaircissements.

Remarque de M. Stoner. — Je désire attirer l'attention sur les expériences de Millership et Webster, dont le compte-rendu paraîtra bientôt (*Proc. Roy. Soc.*), sur le fer et le nickel. Leurs résultats peuvent s'interpréter avec des formules du type de celles de Becker, en considérant ω_1 et ω_0 comme des paramètres ajustables. L'accord général est assez bon sans être excellent.

Remarque de M. Polder. — In a previous discussion Dr Went has shown that the initial permeability of sintered ferrites is caused exclusively by rotationnal processes. Therefore, the considerable increase of the losses, which occurs in ferrites at frequencies between 1 Mc : s and 1000 Mc : s depending on the type of ferrite, can not be ascribed to the damping of wall displacements. According to Snœk the losses are precessional resonance losses and should be expected at a frequency $\frac{\omega}{2\pi}$ given roughly by $\omega = \gamma H_i$ where γ is the gyromagnetic ratio and H_i a field representing the internal anisotropy forces.

It is the aim of this contribution to show that, as a result of the magnetostatic interaction of the different domains, precessional resonance losses may be expected in a broad frequency region, beginning at about the frequency given by Snœk and extending up to considerably higher frequencies. Consider two domains, the spontaneous magnetizations of which point in the positive and negative y-direction, and which are separated by a fixed 180° wall in the xy-plane. If an A. C. magnetic field in the x-direction is applied, it is easily seen that the z-component of the A. C. magnetization, which is caused by precessional motion, shows the opposite sign in the two domains. The result is an alternating creation and annihilation of magnetic charge in the wall to the effect that the resonance frequencies of the local domains may be greatly increased. It is difficult to discuss precisely the situation in polycristalline materials, but the general trend will be a considerable broadening of the

region of precessional resonance losses to frequencies higher than predicted by Snœk. It also follows that one should be very careful if one wishes to analyse loss-curves of demagnetized ferrites in terms of one or two dispersion and relaxation curves.

Dr Went communicates that at very high frequencies of the order of 10^5 Mc : s, where precessional resonance losses have almost disappeared, losses due to motion inside the Bloch walls can be observed. For this one has to prepare a material, in which at least part of the walls are forced in such a direction that a resulting polarizing field inside the wall occurs. The crucial experiment is to make the Bloch walls disapparear by a permanent magnetization. A considerable decrease in losses is found, which appears to be connected with the disappearance of the walls. The effect was first discovered by Ir v.d. Lindt in Eindhoven.

Remarque de M. Snœk. — Il n'est pas du tout vraisemblable qu'il existe une différence réelle entre les processus d'aimantation dans les ferrites et les métaux. Les conditions dans lesquelles les rotations seulement sont actives sont bien connues et il n'est pas surprenant du tout que dans le cas spécial d'un ferrite mixte de manganèse et de zinc on ne trouve presque aucune contribution des parois. Une condition identique peut être réalisée dans les alliages fer-nickel.

Remarque de M. Roberts. — I would like to emphasize that the natural resonance found for Mg ferrites is not typical of demagnetised ferrites in general : the majority or those I have measured show a behaviour that can be closely matched by a simple relaxation formula.

BIBLIOGRAPHIE.

BECKER R. — *Ann. der Physik*, 1939, **36**, 340.
BECKER R. et DÖRING W. — *Ferromagnetismus*, Berlin, 1939.
BICKS J. D. — *Nature*, 1946, **158**, 671.
DÖRING W. — *Z. Natur.*, 1948, **3 a**, 373.
DÖRING W. — *Z. Natur.*, 1949, **4 a**, 605.
KITTEL Ch. — *Phys. Rev.*, 1946, **70**, 281.
VAN LEEUWEN H. J. — *Physica*, 1949, **14**, 258.
VAN LEEUWEN H. J. — *Appl. Sci. Res.*, 1948, B **1**, 135.
SMIDT J. — *Appl. Sci. Res.*, 1948, B **1**, 127.
SNŒK J. L. — *Physica*, 1948, **14**, 207.
SNŒK J. L. — *Nature*, 1947, **160**, 90.
WELCK et NICKS. — *Phys. Rev.*, 1950, **77**, 403.

LE TRAÎNAGE MAGNÉTIQUE

Par Louis NÉEL,
Laboratoire d'Électrostatique et de Physique du Métal, Grenoble.

Sommaire. — On montre qu'il convient de distinguer au moins deux espèces de traînages magnétiques : le traînage réversible et le traînage irréversible dont on peut décrire les propriétés de la manière la plus simple, du point de vue formel, en introduisant deux champs magnétiques fictifs de traînage, dépendant du temps et superposés au champ magnétique appliqué.

Le champ fictif de traînage réversible provient de la stabilisation progressive avec le temps de l'aimantation spontanée suivant la direction qu'elle occupe : cette stabilisation est liée à une diffusion matérielle à l'intérieur de la substance ferromagnétique. On remarque que les contraintes de magnétostriction ne suffisent pas à expliquer la stabilisation de diffusion et l'on suggère d'attribuer la stabilisation aux couplages magnétocristallins, selon un mécanisme qui est décrit.

Quant au champ de traînage irréversible, il provient des fluctuations thermiques qui interviennent de différentes manières : l'effet le plus important paraît dû aux fluctuations du champ interne de dispersion provenant des fluctuations en direction de l'aimantation spontanée.

Enfin, on a rassemblé quelques données numériques qui précisent les ordres de grandeur des deux espèces de traînage.

Introduction.

1. Nous englobons ici, sous le nom de *traînage magnétique*, tout ce qui a trait à l'influence du temps sur les phénomènes d'aimantation des corps ferromagnétiques, sous réserve des restrictions suivantes : nous excluons, en effet :

a. l'influence des courants induits;

b. les effets des champs magnétiques alternatifs de fréquence supérieure à 10^5 Hz (limite donnée à titre indicatif);

c. les effets des altérations et des transformations, d'ordre physique ou chimique, de la substance qui constitue le support du ferromagnétisme.

En laissant de côté les grains très fins dont les propriétés ont été traitées ailleurs [1], l'ensemble des données expérimentales permet de distinguer au moins deux catégories de traînages magnétiques, éventuellement superposables, que nous désignerons sous les noms de *traînage réversible* et de *traînage irréversible* :

a. Traînage réversible. — 1° La variation d'aimantation, qui suit une variation donnée de champ, tend vers une limite déterminée lorsque le temps t croît indéfiniment.

2° Ce traînage n'est observable qu'entre certaines limites de température.

3° Il obéit au principe de superposition.

4° L'angle de perte, dans un champ alternatif, varie beaucoup suivant la fréquence et la température.

5° La perméabilité initiale diminue à mesure que le temps écoulé depuis la désaimantation augmente.

6° Ce traînage ne s'observe que sur certaines substances.

b. Traînage irréversible. — 1° La variation d'aimantation est à peu près proportionnelle à $\log t$.

2° Ce traînage varie peu avec la température.

3° Il n'obéit pas au principe de superposition.

4° L'angle de perte varie peu avec la fréquence et la température.

5° La perméabilité initiale n'est pas affectée.

6° Ce traînage affecte toutes les substances ferromagnétiques.

Connu depuis J. A. Ewing [2], le traînage réversible a été souvent étudié depuis par différents auteurs, nous citerons H. Atorf [3], G. Richter [4], C. E. Webb et L. H. Ford [5], J. L. Snoek [6], H. Fahlenbrach [7], H. Wilde [8]. Découvert plus récemment par F. Preisach [9], le traînage irréversible a été étudié par P. Courvoisier [10], R. Street et J. C. Woolley [11], L. Néel [12], J. C. Barbier [13], L. Lliboutry [14].

Nous étudierons dans ce qui va suivre ces deux espèces de traînage, en introduisant la notion nouvelle de champ magnétique fictif de traînage

qui permet de simplifier et de généraliser l'énoncé des lois du phénomène, tout en imposant une distinction directe entre les deux traînages. Nous proposerons, en outre, un nouveau mécanisme pour interpréter le traînage réversible et nous exposerons rapidement une théorie nouvelle de ce traînage en en réservant l'étude plus approfondie pour une autre publication. De même, nous exposerons sommairement la théorie du traînage irréversible, en renvoyant pour plus de détails à une publication antérieure [12].

2. **Définition du champ fictif de traînage.** — L'expérience montre que lorsqu'on fait varier d'une quantité H le champ magnétique appliqué à une substance ferromagnétique, la variation corrélative J de l'aimantation

$$J = J_0 + J_1(t) \tag{1}$$

est la somme de deux termes dont l'un, J_0, correspond à une variation quasi instantanée de l'aimantation, tandis que l'autre, $J_1(t)$ est une fonction du temps t.

On peut se représenter le phénomène comme dû à l'action d'un champ fictif additionnel $H(t)$ superposé au champ appliqué à la substance et variant, d'une façon convenable, avec le temps : nous l'appellerons le *champ de traînage*. Une telle conception ne présente évidemment d'intérêt que si $H(t)$ s'exprime d'une façon simple en fonction de l'état initial et de la valeur de H. Nous montrerons plus loin qu'il en est effectivement ainsi.

3. **Définition des diverses suceptibilités différentielles.** — Comme le champ de traînage est généralement très petit, il convient d'abord d'examiner le comportement d'une substance ferromagnétique sous l'action d'un champ très petit superposé au champ principal. On sait, qu'après avoir amené l'aimantation du corps à une valeur J, moyennant une variation du champ dans un certain sens, une variation ultérieure très petite dH du champ *dans le même sens* produit une variation dJ d'aimantation, tandis qu'une variation *en sens contraire* — dH produit une variation — dJ', plus petite que dJ en valeur absolue. Nous poserons

$$\frac{dJ}{dH} = a + c, \qquad \frac{dJ'}{dH} = a \tag{1 bis}$$

et nous appellerons $a + c$ la *susceptibilité différentielle totale*, a la *susceptibilité différentielle réversible* et c la *susceptibilité différentielle irréversible*. On sait que c est susceptible d'une infinité de déterminations selon le processus suivi pour atteindre la valeur J, tandis qu'il résulte des expériences de Gans [15] que a est, en première approximation, une fonction univoque de J seulement.

Lorsque la substance a été désaimantée par un champ alternatif décroissant, la courbe de première aimantation s'écrit, selon Lord Rayleigh [16] :

$$J = a_0 H + bH^2 \tag{2}$$

pourvu que H soit petit devant le champ coercitif H_c. Il en résulte qu'au point (J, H) les susceptibilités différentielles sont

$$a = a_0, \qquad c = 2bH. \tag{3}$$

Sur la branche du cycle d'hystérésis obtenue en faisant décroître le champ jusqu'à la valeur H, après l'avoir porté à la valeur maximum H_m, on a

$$a = a_0, \qquad c = b(H_m - H) \tag{4}$$

pourvu que $|H| < |H_m|$. En particulier, pour $H = 0$, à la rémanente, on a $c = bH_m$.

4. **Traînage réversible et traînage irréversible.** — Ces définitions une fois rappelées, on peut distinguer deux catégories de champs de traînage à propriétés bien distinctes.

Le premier, $H_r(t)$ est un champ qui s'oppose à la variation imposée d'aimantation et qui décroît en valeur absolue et tend vers zéro, tout en gardant le même signe, quand t tend vers l'infini (*fig.* 1). La

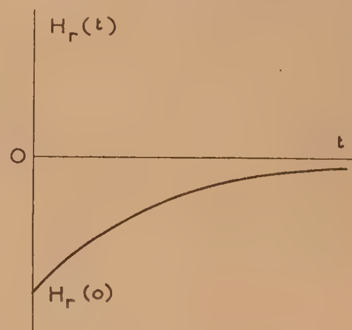


Fig. 1. — Variation avec le temps du champ de traînage réversible $H_r(t)$.

valeur initiale $H_r(0)$ de ce champ est finie. La variation instantanée J_0 de l'aimantation se produit donc sous l'action du champ $H + H_r(0)$, H et $H_r(0)$ étant de signes contraires, tandis que la variation ultérieure $J_1(t)$ est liée au champ de traînage par la formule

$$J_1(t) = (a + c)[H_r(t) - H_r(0)], \tag{5}$$

où $a + c$ est la susceptibilité différentielle totale. Nous disons alors qu'il s'agit du *traînage réversible*,

On peut aussi concevoir le champ de traînage comme un champ fluctuant, tantôt positif et tantôt négatif, dont la valeur absolue maximum probable $H_i(t)$ croît avec le temps (*fig.* 2). Il résulte des considérations développées dans le paragraphe 3 que la variation d'aimantation associée à un tel

champ $H_i(t)$, changeant constamment de sens, s'écrit

$$J_i(t) = c H_i(t), \qquad (6)$$

où c est la susceptibilité différentielle irréversible : nous disons donc qu'il s'agit d'un *traînage irréversible*.

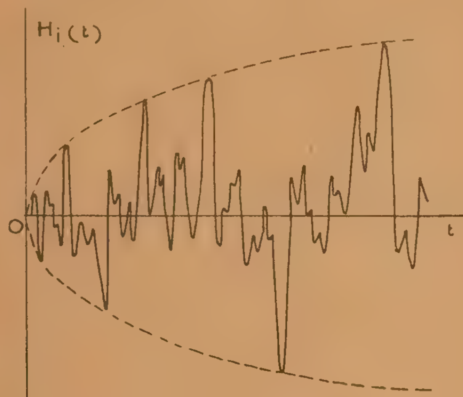


Fig. 2. — Variation avec le temps du champ de traînage irréversible $H_i(t)$.

Nous nous proposons de montrer que des expressions très simples de $H_r(t)$ et de $H_i(t)$ permettent de représenter le traînage magnétique des substances réelles dans tout le domaine du cycle d'hystérésis.

I. — Le traînage réversible.

5. La stabilisation de l'aimantation spontanée. — Nous supposons que lorsque l'aimantation spontanée $\mathbf{J}_s$, en un point, a séjourné pendant longtemps suivant une certaine direction, définie par ses trois cosinus directeurs α', β', γ' par rapport à trois axes rectangulaires (les trois directions de facile aimantation), elle s'est *stabilisée*. A ce moment, si l'on fait varier très rapidement la direction α, β, γ de $\mathbf{J}_s$, il faut ajouter à l'expression habituelle de l'énergie un terme supplémentaire, l'énergie de stabilisation F_s, donnée pour 1 cm³, par

$$F_s = -W(\alpha^2\alpha'^2 + \beta^2\beta'^2 + \gamma^2\gamma'^2), \qquad (7)$$

où W est essentiellement positif.

L'aimantation une fois stabilisée suivant la direction α', β', γ', faisons maintenant passer instantanément, à l'instant $t = 0$, l'aimantation $\mathbf{J}_s$ suivant une autre direction α'', β'', γ'' et laissons-la séjourner dans cette position pendant un intervalle de temps t. A ce moment, l'énergie à dépenser pour amener rapidement $\mathbf{J}_s$ suivant une direction quelconque α, β, γ se déduit de l'expression

$$F_s = -W(\alpha^2\alpha'^2 + \beta^2\beta'^2 + \gamma^2\gamma'^2)\,G(t) \\ - W(\alpha^2\alpha''^2 + \beta^2\beta''^2 + \gamma^2\gamma''^2)\,[1 - G(t)], \qquad (8)$$

où $G(t)$ est une fonction convenable du temps telle que $G(0) = 1$ et $G(\infty) = 0$.

A la suite de G. Richter [4] et de R. Becker [17], entre autres, nous poserons

$$G(t) = \int_0^\infty g(\tau)\, e^{-\frac{t}{\tau}}\, d\tau \qquad \text{avec} \qquad \int_0^\infty g(\tau)\, d\tau = 1. \qquad (9)$$

Une bonne représentation des phénomènes s'obtient en prenant $g(\tau) = \dfrac{1}{\tau \log \dfrac{\tau_{max}}{\tau_{min}}}$ dans l'intervalle $\tau_{min} < \tau < \tau_{max}$ et $g(\tau) = 0$ en dehors de cet intervalle.

6. Calcul du champ de traînage réversible. — Considérons maintenant une *paroi à* 90° ayant longtemps séjourné dans une certaine position $x = 0$ et déplaçons-la brusquement, à l'instant $t = 0$, jusqu'à l'abscisse x. Cette opération a comme conséquence d'écarter, dans certaines régions, l'aimantation de sa direction de stabilisation : il faut donc fournir du travail. Tout se passe comme si un champ fictif $h_r(0)$, dirigé de manière à ramener la paroi dans sa position initiale, agissait sur le système. Soit, par exemple, une paroi parallèle au plan yOz, se déplaçant suivant Ox et séparant deux domaines dont les aimantations spontanées, d'intensité J_s, sont dirigées l'une suivant Oy, l'autre suivant Oz. En utilisant une théorie des parois donnée antérieurement [18], on trouve que le champ fictif, dirigé suivant Oy, est une fonction de x telle que

$$h_r(0) = -\frac{W d_0}{J_s} \frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{x}{d_0} \coth \frac{x}{d_0} - 1\right). \qquad (10)$$

Dans cette formule, d_0 est une longueur, de l'ordre de grandeur du tiers de l'épaisseur de paroi, égale à 165 Å pour le fer pur, donnée par

$$d_0 = a\sqrt{\frac{E}{6K}}, \qquad (11)$$

où a est la distance de deux atomes voisins, E l'énergie d'aimantation de Weiss-Heisenberg et K la constante d'anisotropie.

Quand x est petit devant d_0, la formule (10) se réduit à

$$h_r(0) = -\frac{2 W x}{3 J_s d_0}, \qquad (12)$$

tandis que pour les grandes valeurs de x, $h_r(0)$ tend vers une valeur constante

$$h_r(0) = -\frac{W}{J_s} \qquad (13)$$

pratiquement atteinte pour $x = 4\,d_0$. La courbe

$h_r(o) = f(x)$ est représentée en trait plein sur la figure 3.

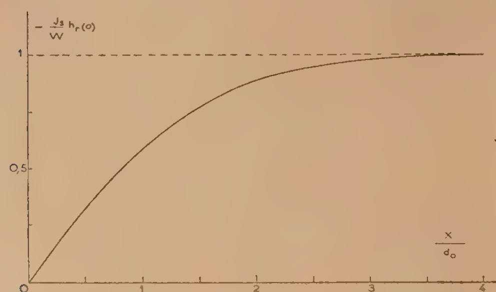


Fig. 3. — Variation, avec le déplacement x, du champ de traînage réversible qui s'oppose, à l'instant $t = o$, au mouvement d'une paroi à 90°.

Quant aux *parois à* 180°, on peut les considérer comme deux parois à 90° juxtaposées : la courbe $h_r(o)$ correspondante est représentée schématiquement par la courbe de la figure 4 : son allure est très

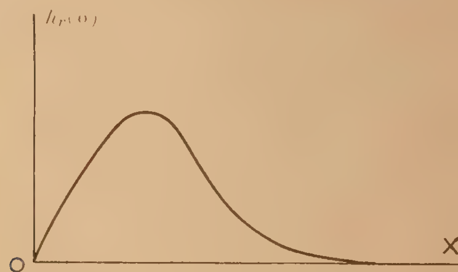


Fig. 4. — Variation schématique, avec le déplacement x, du champ de traînage réversible qui s'oppose, à l'instant $t = o$, au mouvement d'une paroi à 180°.

différente de celle de la figure 3. Dans ce cas, $h_r(o)$ commence par croître, passe par un maximum, décroît et tend vers une limite nulle, pratiquement atteinte pour x égal à 5 ou 6 d_0, c'est-à-dire pour l'épaisseur de la paroi à 180°. Ce fait est aisé à comprendre, car la stabilisation ne peut avoir d'effet qu'à l'intérieur de la paroi puisque les deux domaines que sépare la paroi, aimantés antiparallèlement, possèdent toujours la même énergie quel que soit l'état de la stabilisation.

Lorsqu'on maintient la paroi à l'abscisse x pendant un intervalle de temps t, une nouvelle stabilisation se produit dans cette nouvelle position et le champ fictif $h_r(t)$, qui presse sur la paroi, tend vers zéro selon la loi

$$h_r(t) = h_r(o)\, G(t). \tag{14}$$

Il faut bien remarquer que $h_r(t)$ ne possède cette valeur qu'à position constante : si la paroi se déplace sous l'action même de ce champ, $h_r(t)$ variera de ce chef. Cependant, lorsque le déplacement est petit devant l'épaisseur de paroi, on peut admettre en première approximation, que $h_r(t)$ est toujours donné par l'équation (14).

Le champ fictif que nous venons de définir n'est autre que le champ de traînage réversible relatif à une paroi isolée, d'orientation particulière : c'est pourquoi nous l'avons désigné par la notation $h_r(t)$. Pour obtenir le champ de traînage macroscopique (défini dans le paragraphe 4), il faudrait faire la moyenne pour les différentes parois. Dans la suite et pour la simplicité de l'exposé, nous supposerons que toutes les parois à 90° de la substance sont identiques aux parois à 90° décrites plus haut et nous désignerons par S_0 leur surface totale équivalente, dans 1 cm³ : nous confondrons donc $h_r(t)$ et $H_r(t)$.

Toujours pour simplifier, nous supposerons que la substance ne contient que des parois à 90°. Seul, en effet, comme nous le verrons, ce type de paroi permet d'interpréter les phénomènes liés à des variations d'aimantation supérieures à quelques unités C. G. S. : le rôle des parois à 180° est, le plus souvent, négligeable.

7. La désaccommodation ou vieillissement réversible. — Désaimantons une substance ferromagnétique, à l'instant $t = o$, de manière à effacer les effets des stabilisations antérieures. On peut alors effectuer deux types principaux d'expériences. Dans un premier type, on effectue des mesures magnétiques, par exemple des mesures de perméabilité, dans des conditions telles que la durée de la mesure soit petite vis-à-vis des temps de relaxation qui figurent dans l'expression de $G(t)$. On prend alors comme paramètre l'époque t de la mesure. Dans le second type, on laisse s'écouler, après la désaimantation, un temps suffisant pour que la stabilisation soit complète. On applique alors un champ magnétique constant et l'on étudie l'évolution de l'aimantation en fonction du temps. Nous étudierons d'abord, au cours de ce paragraphe, la théorie des expériences du premier type.

Lorsqu'on produit, à l'instant t, une variation brusque J d'aimantation, les parois se déplacent d'une quantité moyenne x donnée par l'expression

$$J = x S_0 J_s, \tag{15}$$

dans laquelle S_0 désigne la surface des parois qui existent dans 1 cm³ de substance. Il convient alors de distinguer deux cas suivant que x est petit ou grand devant l'épaisseur de paroi, c'est-à-dire devant 3 d_0.

Lorsque x est petit devant d_0, le champ de traînage se déduit des équations (12) et (14) et s'écrit

$$H_r(t) = \frac{2W\,[1 - G(t)]}{3 J_s^2\, d_0\, S_0}\, J. \tag{16}$$

Ce champ proportionnel à l'aimantation peut être considéré comme un champ démagnétisant. Il en résulte que la susceptibilité initiale a' de la substance, à l'instant t, est liée à la valeur a_0 de la susceptibilité initiale, à l'instant $t = 0$, par la relation

$$\frac{1}{a'} = \frac{1}{a_0} + \frac{2W[1 - G(t)]}{3J_s^2 d_0 S_0}. \tag{17}$$

Ainsi la susceptibilité initiale a' décroît continuellement avec le temps depuis la valeur a_0 jusqu'à une valeur asymptotique a_1, correspondant à la valeur de a' donnée par l'équation (17) où l'on fait $G(t) = 0$. Il s'agit du phénomène bien connu de la désaccommodation de la perméabilité (*cf.* H. Atorf [3], C. E. Webb et L. H. Ford [5], R. Becker [17], J. L. Snoek [6]).

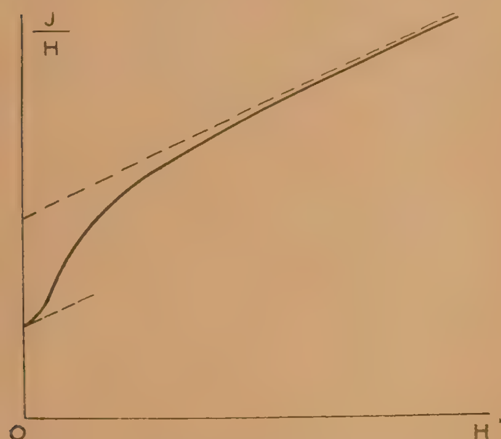


Fig. 5. — Variation de $\frac{J}{H}$ en fonction de H, pour des mesures rapides effectuées après stabilisation.

Quand le champ appliqué est assez grand pour que x soit supérieur à l'épaisseur de paroi, le champ de traînage se réduit à $\frac{W[1 - G(t)]}{J_s}$: il est indépendant du champ H. Si l'on néglige les termes en bH^2 de la loi de Rayleigh, la susceptibilité moyenne, entre $H = 0$ et H, qui est égale à a_0 à $t = 0$, prend, à l'instant t, la valeur a'' donnée par

$$a'' = a_0 - \frac{W[1 - G(t)]}{J_s H} a_0. \tag{18}$$

Cette formule montre que la susceptibilité moyenne, entre 0 et H, s'écarte hyperboliquement de la droite de Rayleigh $\frac{J}{H} = a_0 + bH$, du côté des champs faibles. Au total, compte tenu de l'existence du terme en bH^2, la variation avec le champ de la susceptibilité moyenne est représentée par une courbe ayant l'allure dessinée sur la figure 5, où l'asymptote, tracée en pointillé, représente aussi la droite de Rayleigh que l'on obtiendrait, en l'absence de stabilisation.

Des expériences de Pawlek [32], relatives à des fer-silicium à 3 pour 100 Si chargés d'azote dans des atmosphères contenant des quantités variables de ce corps, de 1 à 10 pour 100 en volume, illustrent d'une manière extrêmement remarquable l'allure du phénomène (*fig.* 6). Tandis que le fer-silicium pur

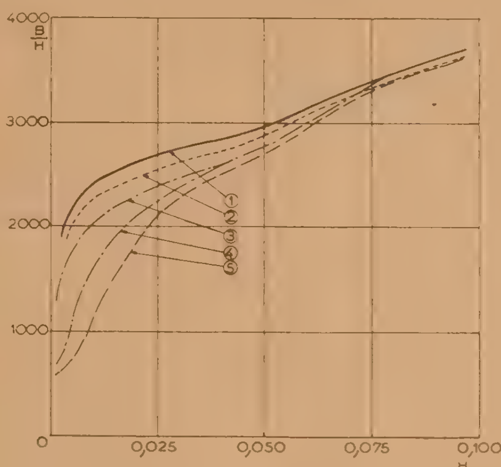


Fig. 6. — Variation de la perméabilité en fonction du champ, pour des échantillons de fer-silicium à différentes teneurs d'azote (d'après Pawlek [32]).

obéit à la loi de Rayleigh, les courbes de perméabilité des fer-silicium chargés en azote, mesurées à 50 c : s, après stabilisation, présentent, dans les champs faibles des anomalies du type de la figure 5, d'autant plus accentuées qu'ils contiennent plus d'azote. H. Wilde et G. Bosse ont observé [19] une courbe de même allure pour une tôle de dynamo contenant du carbone (figure 2 de leur Mémoire, p. 215).

Dans le même ordre d'idées, les écarts à la loi de Rayleigh mis en évidence par Sixtus [21] dans certaines substances très perméables proviennent probablement de ce phénomène.

D'après les données de ces différents expérimentateurs, il est possible d'évaluer le champ de traînage réversible $-H_r(0) = \frac{W}{J_s}$, pour différentes substances, d'après les écarts entre l'hyperbole et son asymptote. D'autre part, connaissant a_1 et a_0, il est possible d'en déduire la valeur de $3\,d_0\,S_0$ qui représente le volume occupé par les parois dans 1 cm³ de substance. Nous avons rassemblé ces résultats dans le Tableau I, avec le seul but de fournir l'ordre de grandeur du traînage réversible dans quelques cas assez variés.

TABLEAU I.

Valeurs du champ de traînage réversible.

Substance.	$-H_r(0)$ (Œrsted).	$3S_0 d_0$ (cm³).	Auteur
Fer-silicium + X pour 100 N_2 en volume	0,006	?	Pawlek
Tôle dynamo + X pour 100 C....................	0,0075	$0,45.10^{-3}$	Wilde et Bosse
Fer-silicium + X pour 100 C....................	0,0003	?	Sixtus
Fer-nickel + ?.......................................	0,00036	$1,2.10^{-2}$	Sixtus
Fer + 0,006 pour 100 C..........................	0,035	$0,8.10^{-3}$	Snoek
Fer ex-carbonyle X pour 100 C.................	0,008	?	Richter

Les résultats qui se traduisent par la formule (18) peuvent encore s'exprimer sous une autre forme :

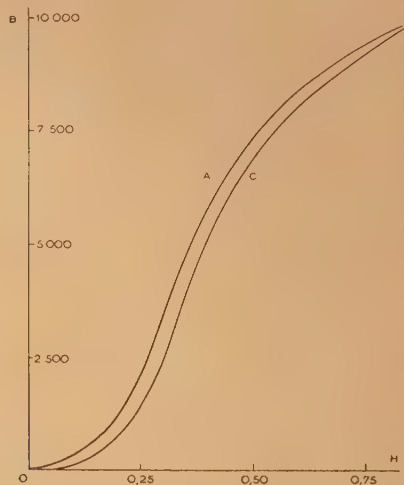


Fig. 7. — Courbes d'aimantation d'un fer à 0,006 pour 100 de carbone, mesurées aussitôt après la désaimantation (A), ou après stabilisation (C) (d'après les données de Snoek [20]).

pour obtenir, longtemps après la désaimantation, la même aimantation que dans une opération faite aussitôt après la désaimantation, il faut utiliser un champ magnétique plus intense : la différence est précisément égale au champ de traînage réversible $-H_r(0) = \frac{W}{J_s}$. Les deux courbes de la figure 7, relatives à un fer à 0,006 pour 100 de carbone, tracées d'après les données de Snoek [20] [(*fig.* 3 et 4), p. 801], se déduisent en effet approximativement l'une de l'autre par une translation $-H_r(0) = 0,035$ Œ: cette valeur correspond à une énergie de stabilisation d'environ 60 ergs : cm³. Pour ce même corps, Snoek trouve $a_0 = 110$ et $a_1 = 16$; l'équation [17] pour $t = \infty$, donne $3S_0 d_0 = 0,8.10^{-3}$, soit un ordre de grandeur tout à fait raisonnable, voisin du chiffre obtenu pour la tôle dynamo (*cf.* Tableau I).

8. **L'évolution de l'aimantation avec le temps.** — Il s'agit maintenant des expériences du second type dans lesquelles, après avoir laissé la substance se stabiliser après la désaimantation, on applique, par exemple, à un instant donné choisi comme origine des temps, un certain champ H. Là aussi, il convient de distinguer deux éventualités suivant que le déplacement total x des parois, produit par le champ H, est petit ou grand par rapport à l'épaisseur de paroi.

a. Cas des petits déplacements de paroi. — Nous supposons donc x petit à côté de d_0. Le problème est aisé à résoudre quand le champ de traînage est toujours petit devant H, c'est-à-dire quand a_1 (défini dans le paragraphe 7) est voisin de a_0. On trouve alors

$$\frac{J}{H} = a_0 + (a_1 - a_0)\,G(t); \qquad (19)$$

l'aimantation J croît avec le temps depuis la valeur initiale $a_1 H$ jusqu'à la valeur $a_0 H$.

Lorsque $a_0 - a_1$ est de l'ordre de a_1, ou plus grand, le problème devient difficile, sauf lorsqu'il n'y a qu'une seule constante de temps, $G(t)$ se réduisant alors à $e^{-\frac{t}{\tau}}$. On trouve alors, comme l'a déjà montré J. L. Snoek [6],

$$\frac{J}{H} = a_0 + (a_1 - a_0)\,e^{-\frac{a_1 t}{a_0 \tau}}. \qquad (20)$$

La nouvelle constante de temps est égale à $\frac{a_0 \tau}{a_1}$: elle dépend de a_0, c'est-à-dire de la force qui rappelle la paroi dans sa position d'équilibre. Par suite de la diversité des parois qui existent dans une substance, il peut ainsi fort bien arriver que le traînage de l'aimantation dépende de plusieurs constantes de temps, quand bien même la stabilisation ne dépendrait que d'une seule.

Quand le champ de traînage est petit et l'équation (19) applicable, le principe de superposition est valable à cause du caractère linéaire de l'équation (19) et des équations différentielles dont $G(t)$ est la solution. On peut ainsi calculer la valeur J_r, à l'instant $t + t'$, de l'aimantation rémanente obtenue en appliquant un champ H de l'instant 0 à l'instant t.

On obtient

$$\frac{J_r}{H} = (a_0 - a_1)[G(t') - G(t+t')]. \qquad (21)$$

Il semble bien que ce formalisme rende compte des expériences dans les champs faibles : notamment des expériences de G. Richter [4].

b. Cas des grands déplacements de paroi. — Il s'agit des déplacements pour lesquels x est plus grand que l'épaisseur de paroi. Dans ce cas, $H_r(0)$ est pratiquement constant et égal à $\frac{-W}{J_s}$. La fraction de l'aimantation qui dépend du temps prend donc, au bout d'un temps infini, la valeur suivante déduite de l'équation (5) :

$$J_1(\infty) = -(a+c)H_r(0). \qquad (22)$$

Elle est donc simplement proportionnelle à la susceptibilité différentielle totale au point (J, H).

Dans le Mémoire de G. Richter [4] [(*fig.* 12), p. 626], on trouve, portées en fonction de ΔB, c'est-à-dire de $4\pi J_0$, les valeurs de β, c'est-à-dire de $4\pi J_1(\infty)$, correspondant à la variation totale avec le temps de l'aimantation rémanente créée par l'action prolongée d'un champ H_m. En divisant β par la susceptibilité différentielle totale correspondante, égale à $a_0 + bH_m$, on doit donc trouver une constante. La figure 8, où l'on a représenté $\frac{\beta}{a_0 + bH_m}$ en fonction de J_0, montre qu'il en est bien ainsi. Dès que la variation d'aimantation dépasse 5 u. é. m., le champ de traînage $-H_r(0)$ reste pratiquement constant : sa valeur 0,008 Œ correspond à une énergie de stabilisation de 13,5 ergs : cm³.

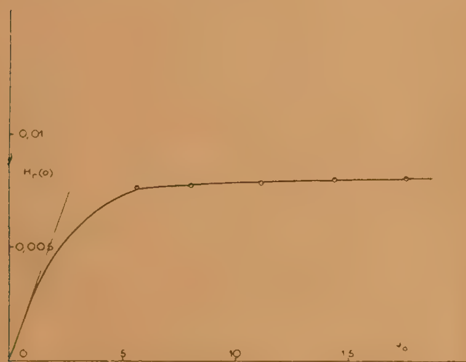


Fig. 8. — Valeurs du champ de traînage réversible en fonction de la variation instantanée d'aimantation, pour un fer ex-carbonyle étudié par Richter [4].

Naturellement, il convient de rapprocher la courbe expérimentale de la figure 8 de la courbe théorique donnée par la figure 3.

Cet exemple, ainsi que celui du fer de Snoek cité au cours du paragraphe 7, montre que ce sont les parois à 90° qui sont responsables du traînage réversible, puisque les parois à 180° donnent toujours une valeur nulle de $H_r(0)$ pour les grands déplacements de paroi (*fig.* 4). Ils montrent aussi tout l'intérêt du formalisme proposé dans ce Rapport, puisqu'une même valeur de $H_r(0)$ permet de rendre compte du traînage dans la majeure partie du domaine d'hystérésis.

L'allure même de la variation d'aimantation en fonction du temps peut se déduire des équations (5) et (14), mais ces équations ne sont valables que dans le cas où l'amplitude $J_1(\infty)$ du traînage correspond à un déplacement de paroi nettement plus petit que l'épaisseur de paroi (ne pas confondre l'amplitude du traînage avec l'amplitude totale du déplacement de la paroi qui comprend aussi le déplacement instantané). Pour les plus grandes amplitudes de traînage, les calculs sont plus compliqués.

9. **Le traînage anomal.** — Diverses particularités expérimentales du traînage réversible s'interprètent aisément dans le cadre proposé ici : prenons par exemple le traînage anomal dont A. Mitkewitch [22] a donné de beaux exemples. Une paroi s'étant stabilisée dans un champ nul à la position $x = 0$, appliquons à l'instant $t = 0$ un champ positif H qui amène la paroi en x_0, puis à l'instant t donnons au champ une valeur plus faible H', mais toujours positive, qui ramène la paroi en x'_0. Si x'_0 et $x_0 - x'_0$ sont tous les deux plus grands que l'épaisseur de paroi, le champ de traînage qui agit sur la paroi, en x'_0, à l'instant $t + t'$, s'obtient en appliquant le principe de superposition et est égal à $\frac{W}{J_s}[2\,G(t+t') - G(t')]$. Ce champ est positif et tend vers zéro quand t est très grand : le traînage se produit donc dans le même sens que la variation d'aimantation qui l'a immédiatement précédé. Au contraire, quand t est petit, le champ de traînage tend vers zéro en partant d'une valeur négative : le traînage se produit donc en sens inverse de la variation d'aimantation qui l'a immédiatement précédé, c'est le traînage anomal.

10. **Effet de la température.** — Naturellement, les résultats établis par G. Richter [4] restent valables dans la présentation adoptée ici. Pour passer d'une température T_0 à une température T_1, il faut multiplier toutes les constantes de temps élémentaires τ qui figurent dans l'expression de $G(t)$ par le même facteur

$$f = e^{q\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_0}\right)}. \qquad (23)$$

Il en résulte qu'en représentant les variations d'ai-

mantation en fonction de $\log t$, les deux courbes d'aimantation, relatives aux températures T_0 et T_1, se déduisent l'une de l'autre par une simple translation parallèle à l'axe des temps. Par exemple, la température d'activation θ du fer-carbonyle étudié par G. Richter est d'environ 11 000° K.

L'existence de cette dépendance thermique ne permet d'observer le traînage réversible que dans l'intervalle de température où les constantes de temps élémentaires tombent dans l'échelle de temps accessible aux mesures : de quelques secondes à quelques heures, par exemple, s'il s'agit d'un magnétomètre. Au-dessous de cet intervalle de température, la stabilisation ne se produit jamais : la substance conserve son état initial. Au-dessus, la stabilisation est si rapide qu'elle est achevée avant la première mesure possible. L'expérience montre ainsi que le traînage réversible n'est observable que dans un intervalle de température de l'ordre d'une centaine de degrés.

Les expériences de H. Fahlenbrach [7] montrent que certaines substances possèdent plusieurs « bandes » de traînage. C'est ainsi que, pour un domaine d'observation compris entre 1 et 30 mn, un fer-silicium présente deux bandes, l'une centrée autour de 50° C, l'autre autour de 400° C, tandis qu'un ferro-nickel en possède également deux, l'une à 150° C, l'autre à 400° C.

En ce qui concerne le rapport $\frac{\tau_{max}}{\tau_{min}}$ des temps extrêmes de relaxation à adopter pour rendre compte des résultats expérimentaux, il paraît très variable. Pour le fer ex-carbonyle, G. Richter [4] trouve $\frac{\tau_{max}}{\tau_{min}} = 30$, tandis que H. Wilde [8] trouve des rapports de l'ordre de 500 pour la tôle de dynamo, ainsi que le « trafoperm 35 M 2 » d'Heräus, et de l'ordre de 3 000 à 5 000 pour l' « hyperm I » de Krupp.

11. L'angle de perte dans le traînage réversible. — Lorsqu'on opère en courant alternatif, le traînage réversible se manifeste par l'existence d'un angle de perte δ qui mesure le retard de phase de l'induction par rapport au champ magnétique. En principe, de telles expériences n'apportent rien de plus que les expériences quasi statiques décrites plus haut, mais, en pratique, elles permettent d'explorer plus aisément le domaine des petites constantes de temps. G. Richter [4], J. L. Snoek [6, 23], R. Becker [17], H. Wilde [8] ont ainsi calculé l'angle de perte en fonction des caractéristiques du traînage quasi statique dans le cas des champs très faibles.

Remarquons qu'à une température donnée, l'angle de perte n'est notable que dans un domaine de fréquence bien déterminé, d'autant plus large que le rapport $\frac{\tau_{max}}{\tau_{min}}$ est plus grand. Quand ce rapport est très grand, l'angle de perte peut rester constant dans un domaine étendu de fréquences (*cf.* par exemple les calculs de H. Wilde [8]).

H. Jordan [29] a montré depuis longtemps, qu'après déduction des pertes par courants induits et par hystérésis, certaines substances présentaient des pertes résiduelles correspondant à un angle de perte indépendant du champ et de la fréquence. En fait, des recherches plus récentes [33, 34] ont montré que les choses étaient plus compliquées, que l'angle de perte dépendait souvent de la fréquence et de la température et qu'il y avait aussi, dans de cas nombreux, superposition de deux phénomènes [8]. Il s'agit donc probablement de pertes par traînage réversible et de pertes par traînage irréversible (*cf.* § 17) éventuellement superposées : les données expérimentales actuelles ne permettent pas de les séparer et sont encore trop fragmentaires pour donner lieu à une discussion utile, aussi ne dirons-nous rien de plus sur ce sujet.

12. Origine physique de la stabilisation. — C'est J. L. Snoek [24] qui a découvert que la diffusion d'atomes de carbone ou d'azote, à l'intérieur du réseau cristallin, donnait naissance au traînage réversible du fer. Il a montré que le traînage disparaissait par purification complète du fer et réapparaissait lorsqu'on introduisait à nouveau du carbone et de l'azote. Des travaux plus récents de Falhenbrach [7] et de Wilde [8] ont confirmé les conclusions de Snoek qui, au surplus, sont étayées par les relations étroites qui, comme l'a montré G. Richter [25], unissent le traînage magnétique au traînage mécanique, dû, lui aussi, à la diffusion du carbone et dont la théorie est quantitativement vérifiée. On pourra, à ce sujet, se référer à un exposé récent de Snoek [23].

Si l'attribution du traînage à la présence de carbone ou d'azote paraît ainsi indiscutablement établie, le mécanisme même de l'action de ces atomes est beaucoup moins bien connu. Snoek part du fait que la diffusion des atomes de carbone interstitiels se produit de manière à relâcher les contraintes élastiques auxquelles le réseau est soumis et attribue le traînage magnétique au relâchement des contraintes de magnétostriction qui règnent dans les parois à 180°. On sait, en effet, qu'il existe, dans ces parois, des contraintes dues à la magnétostriction, correspondant à une densité d'énergie supplémentaire P qui est de l'ordre de

$$P = \frac{9}{4} G \lambda_{100}^2, \qquad (24)$$

où G est un module de glissement $\left(G = \frac{c_{11} - c_{12}}{2}\right)$ et λ_{100} la magnétostriction longitudinale à saturation. Or, à la suite de la redistribution des atomes de carbone parmi tous les sites interstitiels qui sont à leur disposition, tout se passe (*cf.* Polder [26]), lorsque la déformation est lente vis-à-vis du temps de changement de place des atomes de carbone,

comme si le module de glissement prenait une valeur plus faible $G - g$, telle que

$$g = \frac{2VCG^2k^2}{3RT}, \qquad (25)$$

où V est le volume atomique, C le nombre des atomes de carbone par atome de fer, R la constante des gaz et k une constante égale à 0,86. La densité d'énergie supplémentaire P diminue donc d'une quantité W, qui n'est autre que l'énergie de stabilisation, donnée par

$$W = \frac{3VCG^2k^2\lambda_{100}^2}{2RT}. \qquad (26)$$

Dans l'exemple cité par Snoek, avec $C = 2{,}8.10^{-4}$, on trouve ainsi 8 ergs : cm³.

Malheureusement, comme il ressort de l'analyse des phénomènes donnés plus haut, la stabilisation des parois à 180° ne donne du traînage que lorsque les déplacements de paroi sont inférieurs à leur épaisseur, c'est-à-dire lorsque les variations d'aimantation ne dépassent pas quelques u. é. m., tandis que les expériences de Snoek, comme celles de Richter, montrent qu'il existe un traînage considérable pour les grandes variations d'aimantation. Il est donc nécessaire que la stabilisation se produise à l'intérieur même des domaines élémentaires et soit mise en évidence au cours de déplacements de parois à 90° : cette explication de Snoek est donc insuffisante.

13. **Généralisation de l'interprétation de Snoek.** — On peut généraliser l'explication de Snoek en remarquant que la magnétostriction donne naissance à des contraintes élastiques à l'intérieur même des domaines élémentaires et non pas seulement à l'intérieur des parois. Considérons par exemple deux catégories de domaines, composées de feuillets plans empilés les uns sur les autres, aimantés alternativement suivant deux directions de facile aimantation supposées situées dans le plan des domaines. L'énergie de magnétostriction est alors de l'ordre de $\frac{P}{2}$, où P est donné par l'équation [24], soit finalement une énergie de stabilisation égale à la moitié de celle qui est donnée par l'équation (26], soit 4 ergs : cm³ dans le fer étudié par Snoek. Cette énergie paraît cependant trop faible pour interpréter les résultats expérimentaux, puisque, dans cet exemple, la différence entre les énergies d'aimantation, déduite graphiquement de la figure 7, avant et après stabilisation, est de l'ordre de 29 ergs : cm³. Si l'on admet que les déplacements de parois à 90° contribuent pour la moitié à la variation totale d'aimantation, ce qui est une évaluation plutôt optimiste, la valeur théorique calculée atteint à peine 2 ergs : cm³. Ainsi, même amélioré, le mécanisme invoqué par Snoek reste de beaucoup insuffisant.

14. **Stabilisation de diffusion par l'intermédiaire des couplages magnétocristallins.** — Il convient donc de rechercher si le carbone ne serait pas susceptible de provoquer la stabilisation par un autre mécanisme que la magnétostriction. Il semble, en effet que les *couplages magnétocristallins* soient susceptibles de jouer à cet égard un rôle beaucoup plus efficace que la magnétostriction.

Considérons dans le réseau du fer α les couples A-B de deux atomes voisins, situés à 2,86 Å l'un de l'autre, c'est-à-dire les couples constitués par un atome A et ses six voisins placés sur les axes quaternaires passant par A : la ligne des centres A-B peut ainsi être parallèle à l'un des trois axes quaternaires $Oxyz$. On sait que les atomes de carbone s'insèrent au milieu des couples A-B : il existe trois positions différentes d'insertion suivant l'orientation du couple A-B des deux atomes de fer qui sont les voisins de l'atome de carbone considéré. Supposons que tous les atomes de carbone soient situés dans la même position, les couples A-B des voisins étant, par exemple, parallèles à Ox : on obtient ainsi une substance, qui est une martensite, cristallographiquement et magnétiquement anisotrope, même si nous supposons que l'insertion des atomes de carbone s'effectue en laissant invariables les dimensions de la maille. La direction Ox n'est plus magnétiquement équivalente aux directions Oy ou Oz et, pour faire passer l'aimantation spontanée J_s de la direction Ox à la direction Oy, il faut dépenser une certaine énergie qui, en première approximation, est proportionnelle au rapport C du nombre des atomes de carbone au nombre des atomes de fer, soit CK par atome-gramme de fer : la constante K est ainsi la constante d'anisotropie magnétocristalline d'une martensite idéale saturée en carbone.

Il en résulte que les trois positions d'insertion du carbone ne sont pas équivalentes lorsqu'il existe une aimantation spontanée. Les atomes de carbone, supposés répartis initialement au hasard, vont avoir tendance à occuper des sites tels que l'énergie du système soit plus faible : une fois placés de cette manière, ils stabilisent l'aimantation spontanée dans la position qu'elle occupe en créant une anisotropie magnétique. Un calcul élémentaire montre que l'énergie de stabilisation W à laquelle ce processus donne naissance vaut

$$W = \frac{K^2C}{3RTV}. \qquad (27)$$

Pour obtenir, avec une concentration C des atomes de carbone égale à $2{,}8.10^{-4}$, une valeur de W égale à 60 ergs : cm³, il faut donner à K une valeur de $3{,}4.10^8$ ergs, pour une molécule gramme de la martensite idéale FeC, valeur très raisonnable, comparable à la constante d'anisotropie moléculaire du composé MnBi qui, d'après Guillaud [27], est égale à $3{,}8.10^8$ ergs.

Ce mécanisme est donc susceptible de donner une

énergie de stabilisation d'un ordre de grandeur convenable. Il doit s'appliquer aussi bien à l'action de l'azote qu'à celle du carbone, mais il paraît malheureusement difficile d'apporter une preuve formelle de son existence. Il faut d'ailleurs remarquer que la stabilisation par couplage magnétocristallin coexiste avec la stabilisation par magnétostriction mais la seconde, en ce qui concerne le traînage magnétique, est négligeable vis-à-vis de la première. Au contraire, pour le traînage mécanique, la stabilisation par magnétostriction est seule en cause.

Une interprétation du même genre est susceptible de s'appliquer aux ferrites mixtes de manganèse et de zinc, contenant un excès de Fe_2O_3, qui présentent, d'après Snoek, un gros traînage réversible. Il s'agirait alors de la diffusion de places vacantes, de *trous*, dans le réseau du spinelle et le mécanisme serait analogue à celui que nous venons de décrire. On s'expliquerait alors pourquoi, suivant Snoek [23], ce traînage magnétique n'est pas associé à un traînage mécanique, puisqu'il n'existe aucun lien nécessaire entre la stabilisation due aux couplages magnétocristallins et la stabilisation par magnétostriction : la seconde peut être nulle sans que la première ne le soit.

II. — Le traînage irréversible.

15. Expression du champ de traînage. — Nous attribuons le traînage irréversible à l'action des fluctuations thermiques qui aident les parois de séparation entre les domaines élémentaires à franchir les obstacles s'opposant à leur propagation. L'ensemble des résultats expérimentaux s'interprète d'une manière satisfaisante en donnant au champ de traînage irréversible, défini plus haut (§ 4), la valeur

$$H_i(t) = S(Q + \log t), \tag{28}$$

où S et Q ne varient que lentement en fonction de $\log t$ et sont sensiblement les mêmes dans tout le domaine du cycle d'hystérésis. On suppose naturellement que t n'est jamais assez petit pour que $Q + \log t$ puisse s'annuler. Nous donnerons ultérieurement une justification de l'expression [28].

Nous avons montré (*cf.* § 4), que le traînage $J_1(t)$ associé à $H_i(t)$ s'écrivait

$$J_1(t) = c\,H_i(t), \tag{29}$$

où c désigne la susceptibilité différentielle irréversible.

On sait que c possède une très grande valeur au voisinage du champ coercitif, dans la partie la plus raide du cycle d'hystérésis limite. C'est là que P. Courvoisier [10] a observé, pour la première fois semble-t-il, le traînage irréversible sur un acier dur au carbone et montré que $J_1(t)$ était proportionnel à c. C'est aussi dans cette région que, d'une façon indépendante, R. Street et J. C. Woolley [11] ont observé, à nouveau, le traînage irréversible sur un alnico de 350 Œ de champ coercitif et ont constaté que $J_1(t)$ et c variaient parallèlement, tout le long de la branche descendante du cycle d'hystérésis limite. Les valeurs de S, calculées d'après les données de ces différents auteurs, sont données dans le Tableau II.

16. Le traînage irréversible dans le domaine de Rayleigh. — Après avoir désaimanté la substance dans un champ alternatif décroissant, appliquons un champ H à l'instant $t = 0$. L'aimantation J à l'instant t s'écrit, d'après les équations (1), (2), (3), (6) et les considérations du paragraphe 4 :

$$J = J_0 + J_1(t) = a_0 H + b H^2 + 2 b H H_i(t). \tag{30}$$

C'est une fonction linéaire de $\log t$.

On peut aussi calculer l'aimantation rémanente J_r obtenue à l'instant $t + t'$, après avoir laissé agir le champ H jusqu'à l'instant t. Elle est égale à l'aimantation obtenue en faisant agir le champ $H + H_i(t)$, en supprimant ce champ et en prenant l'aimantation moyenne due au champ fluctuant $\pm H_i(t')$. Comme le terme réversible en a_0 disparaît, il vient

$$J_r = b[H + H_i(t)]^2 - \frac{b}{2}[H + H_i(t) + H_i(t')]^2 + \frac{b}{4}[2H_i(t')]^2, \tag{31}$$

soit, après simplification,

$$J_r = \frac{1}{2} b[H + H_i(t) - H_i(t')]^2. \tag{32}$$

Le traînage irréversible dans le domaine de Rayleigh a été découvert en 1947 au laboratoire de Grenoble, indépendamment des travaux cités plus haut (§ 15), et étudié systématiquement depuis par L. Lliboutry [14] et surtout J. C. Barbier [13] qui ont notamment vérifié la validité des formules (30) et (32).

Tableau II.

Substance.	S (œrsted).	H_c (œrsted).	Auteur.	Domaine.
Ferrite Ni-Zn...	0,002	0,29	J. C. Barbier	R
» ...	0,0009	0,35	»	R
Fer pur	0,0005	0,5 (?)	»	R
Acier doux	0,0009	1,7	L. Lliboutry	R
» mi-dur...	0,0014	5,3	»	R
» dur......	0,116	15	P. Courvoisier	H_c
Ni (poudre)....	0,52	125	J. C. Barbier	R
Ferro-colbat...	0,15	155	»	R
Alnico recuit...	0,31	200	»	R
» traité...	1,7	350	»	R
	1,5	350	R. Street et J. C. Woolley	H_c

Quand $H_i(t)$ et $H_i(t')$ sont petits devant H, on peut écrire notamment

$$\left.\begin{aligned} J &= \text{const.} + 2bSH\log t, \\ J_r &= \text{const.} + bSH\log t - bSH\log t'. \end{aligned}\right\} \qquad (33)$$

On voit que le traînage, mesuré par le coefficient du terme en $\log t$, est deux fois plus grand sous le champ H qu'à la rémanente correspondante. Les valeurs de S ainsi obtenues ont été indiquées dans le Tableau II, en même temps que le champ coercitif H_c, pour des échantillons variés. Nous avons indiqué, par les lettres H_c ou R, si les mesures ont été effectuées au voisinage du champ coercitif ou dans le domaine de Rayleigh. On remarque que pour l'alnico, on obtient les mêmes valeurs de S dans les deux régions. L'introduction du champ de traînage irréversible, sous la forme (28), permet donc d'expliciter d'une manière particulièrement simple les lois du traînage irréversible.

Signalons que, pour détecter le traînage, L. Lliboutry a utilisé soit un petit champ magnétique additionnel h [14], soit même un petit choc qui joue le même rôle qu'un champ [28]. Lorsque h est de l'ordre de grandeur de S, les phénomènes se compliquent. On peut, par exemple, montrer [12] que l'action successive d'un champ H pendant une durée t et d'un champ $H + h$ pendant une durée t', H et $H + h$ étant voisins, équivaut à l'action d'un champ H_f fictif donné par la relation

$$H_f = SQ + S\log\left[t\,e^{\frac{H}{S}} + t'\,e^{\frac{H+h}{S}}\right]. \qquad (34)$$

17. L'angle de perte dans le traînage irréversible pour le domaine de Rayleigh. — Au traînage irréversible sont associées, dans un champ alternatif, des pertes d'énergie supplémentaires qui se traduisent par un angle de perte δ, indépendant de l'intensité du champ magnétique et également, en première approximation, indépendant de la fréquence. On montre aisément [12] que

$$\operatorname{tg}\delta = \frac{\pi b S}{a_0}. \qquad (35)$$

Comme $\frac{bH_c}{a_0}$ est de l'ordre de l'unité [31], l'angle de perte est de l'ordre de $\frac{S}{H_c}$. Ces pertes par traînage se superposent purement et simplement aux pertes par hystérésis qui, elles-mêmes, restent égales à $\frac{4bH^3}{3}$ ergs par cycle et par centimètre cube, quelle que soit la fréquence. Il est facile, en effet, de vérifier que les termes en bH^2, dans l'expression des lois d'aimantation, ne dépendent pas du temps et conservent la même valeur que dans la théorie classique; seuls, les termes du premier degré en H dépendent du temps et fournissent ainsi un angle de perte indépendant du champ. En outre, si S est indépendant de $\log t$, cet angle de perte est indépendant de la fréquence.

18. Non-validité du principe de superposition. — La formule (33), qui donne la variation avec le temps de l'aimantation rémanente et qui est convenablement vérifiée par l'expérience, fait bien ressortir que le principe de superposition ne s'applique pas ici, puisque le terme en $\log t$ est indépendant du terme en $\log t'$. Il ne saurait d'ailleurs s'appliquer puisque ce traînage est lié aux seuls termes irréversibles de la loi d'aimantation. F. Preisach [9] a trouvé la signification physique de l'échec du principe de superposition dans le fait que les domaines élémentaires qui jouent un rôle dans le traînage à la rémanente ne sont pas les mêmes domaines que ceux qui interviennent dans le traînage sous le champ H.

19. Le mécanisme des fluctuations thermiques [12]. — Il existe certainement plusieurs mécanismes par l'intermédiaire desquels les fluctuations thermiques aident les parois à franchir les obstacles qui s'opposent à leur déplacement. Ils posent tous des problèmes difficiles : le plus efficace d'entre eux semble l'action des champs magnétiques internes de dispersion produits par les oscillations thermiques de l'aimantation spontanée autour de sa direction moyenne [12].

Nous admettrons que le champ de fluctuation qui aide une paroi à franchir un obstacle, correspondant à une discontinuité Barkhausen de volume v, est égal à la valeur moyenne H_m de la composante du champ de dispersion suivant une direction donnée, dans un même volume v pris à l'intérieur d'un domaine élémentaire. Cette valeur moyenne H_m est elle-même une fonction aléatoire du temps t dont le carré moyen, par rapport à t, s'obtient en écrivant que l'énergie moyenne est de l'ordre de grandeur de $\frac{kT}{2}$; on trouve plus exactement

$$\frac{1}{8\pi} v\overline{H_m^2} = \frac{kT}{6}. \qquad (36)$$

Nous supposons, en outre, que les valeurs possibles de H_m sont réparties suivant une loi de Gauss et nous désignons par θ le plus petit intervalle de temps qui doit séparer deux observations pour que les valeurs correspondantes de H_m puissent être considérées comme pratiquement indépendantes. Ceci posé, nous écrivons que le champ de fluctuation h, relatif à un intervalle de temps t, possède une valeur telle qu'il existe une probabilité $\frac{1}{2}$ de voir H_m dépasser cette valeur au moins une fois pendant cet intervalle de temps. On obtient alors approximativement

$$\frac{\theta}{t} \approx \sqrt{\frac{\overline{H_m^2}}{2\pi h^2}}\exp\left\{-\frac{h^2}{2\overline{H_m^2}}\right\}. \qquad (37)$$

Cette relation montre que h est une fonction de $\log t$ qui, au voisinage de $t = \tau$ se développe sous la forme

$$h = S(Q + \log t) \tag{38}$$

avec

$$S^2 = \frac{4\pi k T}{6v(Q' + \log\tau)}, \tag{39}$$

et

$$Q' = \frac{1}{2}(Q - \log\tau) = -\log\theta + \frac{1}{2}\log\frac{2kT}{3vh^2}. \tag{40}$$

Il est difficile de calculer le temps θ de réorganisation : on peut l'estimer de l'ordre de 10^{-10} s, correspondant à des valeurs de $-\log\theta$ de l'ordre de 20 à 25. Dans ces conditions, la comparaison des trois équations précédentes montre que $\frac{2kT}{3vh^2}$ est de l'ordre de $\frac{1}{4\pi Q'}$: Q' est donc voisin de 20. Si t ne varie que de quelques décades autour d'une moyenne géométrique τ, le champ h est en première approximation une fonction linéaire de $\log t$, conformément à l'expérience.

Quant à l'ordre de grandeur de S, étant donné que le volume moyen v des discontinuités de Barkhausen varie de 10^{-9} cm³ pour l'acier doux à 10^{-15} cm³ pour les meilleurs aciers à aimants (valeur estimée du volume d'un cube d'arête égale à l'épaisseur de paroi), on doit s'attendre à des valeurs de S échelonnées, à la température ambiante, depuis 0,002 Œ pour les substances douces, jusqu'à 2 Œ pour les substances dures : c'est bien l'ordre de grandeur donné par l'expérience.

Il est certain que v est aussi une fonction de la température T et il est probable qu'il décroît quand T augmente. Si, néanmoins, nous supposons v constant, la formule 39 montre que S varie comme $T^{\frac{1}{2}}$. Les expériences de P. Courvoisier [10] montrent que S varie comme T pour l'acier, mais J. C. Barbier [30] trouve, pour l'alnico, une variation qui serait plutôt en $T^{\frac{3}{4}}$. Pour cette même substance, R. Street et J. C. Woolley [11] trouvent que le produit de S par la susceptibilité différentielle irréversible c varie comme T, entre 86 et 523° K. La question n'est donc pas encore éclaircie.

La formule (39) montre aussi que S n'est pas indépendant du temps, mais doit, en réalité, croître à mesure que t diminue. L'intervalle de temps pendant lesquels les mesures de traînage ont été effectuées n'est pas suffisamment étendu pour dire avec certitude si cette prédiction est ou non en accord avec l'expérience. Remarquons que l'angle de perte étant proportionnel à S, on déduit de la formule (39) que δ devrait devenir infini pour $\log\tau = -20$, τ étant de l'ordre du quart de période. Peut-être faut-il attribuer à ce phénomène l'énorme accroissement des pertes que subissent les ferrites aux fréquences élevées, de l'ordre du mégacycle.

Remarque de M. Snoek. — Il faut distinguer les phénomènes affectant la valeur de la perméabilité initiale de ceux qui affectent la perméabilité aux hautes inductions. Il semble hors de doute que les expériences de Webb et Ford peuvent s'expliquer en faisant seulement intervenir l'énergie de magnétostriction dans la paroi. Le mécanisme proposé par M. Néel est probablement actif aux inductions élevées, mais sans que cela soit définitivement prouvé : de nouvelles expériences paraissent nécessaires.

Réponse de M. Néel. — Les expériences de Richter, comme celles de M. Snoek, sont en faveur du *même* mécanisme aux hautes et aux basses inductions, mécanisme qui, énergétiquement, ne peut être attribué à la magnétostriction.

Remarque de M. Roberts. — I would like to suggest tentatively a mechanism for weak-field after effect which does not require the presence of impurity atoms. If the change of magnetization is small enough, then, for a given average size of domain, the average number of spins that must reverse will be less than the average number contained in the domain wall. This would seem to result in the appearance of irregularities in the domain wall and to require an additional field H to supply the extra exchange energy involved.

Demande de M. Becker. — Comment peut-on distinguer expérimentalement entre $H_r(t)$ et $H_i(t)$?

Réponse de M. Néel. — Ces deux champs agissent de manières très différentes sur les propriétés magnétiques. Par exemple, la perméabilité initiale est affectée par $H_r(t)$, mais ne l'est pas par $H_i(t)$. De même le rapport entre le traînage sous le champ H et le traînage à la rémanente (acquise sous ce même champ H) est très différent dans les deux cas.

Demande de M. Kurti. — Quels sont les ordres de grandeur des constantes de temps du traînage magnétique et la théorie reste-t-elle applicable quelle que soit la valeur de la constante de temps ?

Réponse de M. Néel. — Dans le traînage réversible, ou de diffusion, tous les ordres de grandeur sont possibles selon la température, mais il est peu probable que la théorie simple proposée ici puisse s'appliquer lorsque les constantes de temps descendent au-dessous de 10^{-6} à 10^{-7} s : d'autres phénomènes doivent alors entrer en ligne de compte.

Remarque de M. Forrer. — Des expériences en cours sur le déplacement du point de Curie dans des échantillons de fer contenant des gaz occlus peuvent être interprétées par la diminution de l'intensité d'interaction suivant un seul axe : le fer devient donc dans certaines parties quadratique.

Remarque de M. Michel. — Il serait intéressant de confirmer les résultats obtenus dans un réseau cubique centré (Fe α avec C ou N) par des essais relatifs au réseau cubique à faces centrées : Bernier a montré à cet égard que le nickel pouvait admettre en insertion, dans une lacune octaédrique, du carbone ou de l'azote.

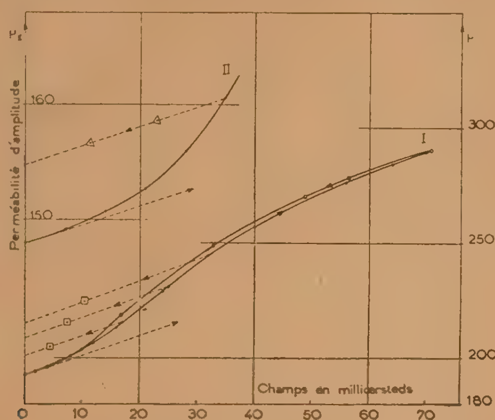


Fig. 9. — Caractéristiques perméabilité-champ magnétique à 800 c : s d'une tôle en ferro-silicium laminée à chaud (échantillon I) ou recuite (échantillon II). Les courbes en trait continu correspondent aux mesures effectuées en présence de traînage tandis que celles en traits pointillés sont relevées en son absence, en effectuant des mesures dans un temps négligeable par rapport à la constante de temps de traînage.

Remarque de M. Epelboin. — Il me semble que la notion de champ fictif de traînage réversible proposée par M. Néel peut être matérialisée par la comparaison de la caractéristique de perméabilité en fonction du champ magnétique alternatif obtenue en présence de ce traînage, avec la même caractéristique relevée dans un intervalle de temps suffisamment court pour éliminer cette perturbation. Récemment, de telles courbes ont été obtenues dans notre laboratoire par A. Marais, avec une tôle de fer-silicium (cf. *fig.* 9).

Remarque de M. Gorter. — Comme thermodynamicien je distingue entre des phénomènes réversibles et des phénomènes irréversibles : les traînages sont toujours irréversibles. L'expression traînage réversible me semble malheureuse : il faudrait trouver une autre expression.

Réponse de M. Néel. — Je suis d'accord avec M. Gorter : on pourrait appeler *traînage de diffusion* le traînage réversible et appeler *traînage de fluctuation* le traînage irréversible. Il n'y a à cela qu'un inconvénient : celui de préjuger de l'explication de ces phénomènes.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] Néel L. — *Ann. Géophys.*, 1949, **5**, 99.
[2] Ewing J. A. — *Proc. Roy. Soc.*, 1889, **46**, 269.
[3] Atorf H. — *Z. Physik*, 1932, **76**, 513.
[4] Richter G. — *Ann. Physik*, 1937, **29**, 605.
[5] Webb C. E. et Ford L. H. — *J. Inst. El. Eng.*, 1934, **75**, 787.
[6] Snoek J. L. — *Physica*, 1938, **5**, 663.
[7] Fahlenbrach H. — *Ann. Physik*, 1948, **2**, 355.
[8] Wilde H. — *Frequenz*, 1949, **3**, 309.
[9] Preisach F. — *Z. Physik*, 1935, **94**, 277.
[10] Courvoisier P. — *Sitz. ber. Bayer. Ak. Wiss.*, 1945-1946, **10**, 89.
[11] Street R. et Woolley J. C. — *Proc. Phys. Soc.*, A, 1949, **62**, 562.
[12] Néel L. — *J. Phys. Rad.*, 1950, **11**, 49.
[13] Barbier J. C. — *C. R. Acad. Sc.*, 1950, **230**, 1040.
[14] Lliboutry L. — *C. R. Acad. Sc.*, 1950, **230**, 1042.
[15] Gans R. — *Ann. Physik*, 1910, **33**, 1065.
[16] Lord Rayleigh. — *Phil. Mag.*, 1887, **23**, 225.
[17] Becker R. et Döring W. — Ferromagnetismus (Springer, Berlin, 1939).
[18] Néel L. — *Cahiers de Physique*, 1944, n° **25**, 1.
[19] Wilde H. et Bosse G. — *Frequenz*, 1948, **2**, 214.
[20] Snoek J. L. — *Physica*, 1939, **6**, 797.
[21] Sixtus K. — *Z. f. Physik*, 1943, **121**, 100.
[22] Mitkewitch A. — *J. Phys. Rad.*, 1936, **7**, 133.
[23] Snoek J. L. — New developments in ferromagnetic materials, Amsterdam, Elsevier, 1947.
[24] Snoek J. L. — *Physica*, 1939, **6**, 161; 1941, **8**, 711 et 734.
[25] Richter G. — *Ann. Physik*, 1938, **32**, 683.
[26] Polder D. — *Philips Res. Rep.*, 1945-1946, **1**, 5.
[27] Guillaud C. — *Thèse*, Strasbourg, 1943.
[28] Lliboutry L. — *C. R. Acad. Sc.*, 1950, **230**, 1586.
[29] Jordan H. — *Elektr. Nachr.-Techn.*, 1924, **1**, 7.
[30] Barbier J. C. — Résultats encore inédits.
[31] Néel L. — *Cahiers de Physique*, 1942, n° **12**, p. 1; 1943, n° **13**, 18.
[32] Pawlek F. — *Arch. f. Eisenhuttenwesen*, 1943, **9**, 363.
[33] Ellwood W. B. et Legg V. E. — *Bell Syst. Techn. J.*, 1937, **16**, 212.
[34] Stewart K. H. — *Proc. Inst. Electr. Eng.*, 1950, **97**, 121.

LE TRAÎNAGE IRRÉVERSIBLE DANS LES CHAMPS FAIBLES

Par JEAN-CLAUDE BARBIER,
Laboratoire d'Électrostatique et de Physique du Métal, Grenoble.

Sommaire. — Des expériences sur des substances variées montrent la généralité du traînage dû aux fluctuations thermiques. Elles permettent de calculer une constante S_ν, caractéristique du traînage, et de déterminer les lois de variation de l'aimantation. Les resultats vérifient une théorie proposée par L. Néel.

Effet de temps sur l'aimantation. — Dans le but de montrer que le traînage irréversible, ou de fluctuations thermiques, affecte tous les corps ferromagnétiques, nous avons étudié des substances très variées, de champs coercitifs compris entre 0,3 Oe (ferrite, nickel-zinc) et 1500 Oe (ferrite de cobalt). Nos résultats s'inscrivent bien dans le cadre d'une théorie du traînage proposée par L. Néel [1, 2] et obéissent aux formules qu'il a établies en généralisant les lois de Rayleigh dans les champs faibles :

$$\mathcal{J} = ah + \beta h^2 + 2\beta S_\nu (Q + \log t) h, \qquad (1)$$

où $\mathcal{J}$ désigne l'aimantation dans le champ h mesurée à l'instant t après l'établissement du champ, et

$$\mathcal{J}_r = \frac{\beta}{2}[h + S_\nu(\log t - \log t')]^2, \qquad (2)$$

où $\mathcal{J}_r$ est l'aimantation rémanente mesurée à l'instant t' après la suppression du champ h appliqué pendant une durée t. L'état initial est défini par une désaimantation dans un champ alternatif décroissant lentement. La constante S_ν s'exprime en oersted et dépend notamment du volume des discontinuités Barkhausen.

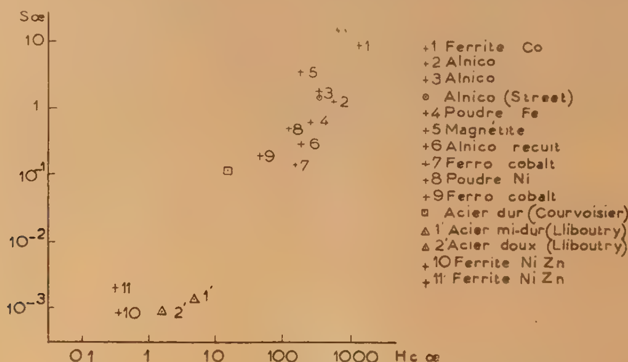


Fig. 1.

Nous avons vérifié pour un alnico, un acier doux et un ferrite nickel-zinc que la variation d'aimantation était, en première approximation, deux fois plus rapide sous champ qu'à la rémanente, comme le laissent prévoir les formules (1) et (2). Cette variation est souvent importante. Pour un alnico de champ coercitif $H_c = 350$ Oe, après suppression, au bout de 10 s, d'un champ de 36 Oe, l'aimantation rémanente a diminué de plus de 30 pour 100 entre les instants $t' = 15$ s et $t' = 960$ s.

De la mesure de la variation de $\mathcal{J}$ ou de $\mathcal{J}_r$ on peut tirer S_ν. Sur la figure (1), nous avons représenté, en fonction du champ coercitif, les valeurs de S_ν trouvées pour différents échantillons. Nous avons

indiqué également des valeurs de S_v extraites d'expériences effectuées par L. Lliboutry [3] sur un acier mi-dur et un acier doux dans les champs faibles, par Courvoisier [4] sur un acier dur au voisinage de H_c et par Street et Woolley [5] sur un alnico au voisinage de H_c. Si pour une même valeur du temps d'aimantation t, avec h comme paramètre, on représente $\sqrt{\mathcal{J}_r}$ en fonction de $\log t'$, on obtient une série de droites parallèles [6] (*fig.* 2 pour un alnico).

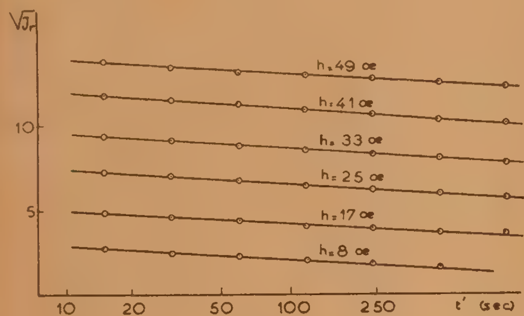


Fig. 2.

On aboutit à un réseau de droites analogues en appliquant un même champ h pendant des temps t variables et en représentant $\sqrt{\mathcal{J}_r}$ en fonction de $\log t'$ avec t comme paramètre, ou $\sqrt{\mathcal{J}_r}$ en fonction de $\log t$ avec t' comme paramètre (*fig.* 3 pour un alnico).

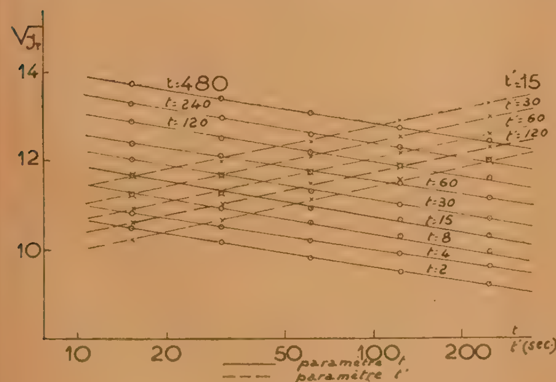


Fig. 3.

Ces résultats prouvent, qu'en première approximation, S_v est indépendant de h, de t, de t' et que le principe de superposition n'est pas applicable.

La formule (2) n'est valable que si $\mathcal{J}_r$ est différent de zéro. D'autre part, quand on exprime $\sqrt{\mathcal{J}_r}$ en fonction de $\log t'$ par exemple, on devrait, en toute rigueur, considérer S_v comme variable et prendre la moyenne relative à toutes les valeurs possibles de v. Ces remarques semblent expliquer pourquoi si l'on prolonge la durée de l'expérience et si le champ est faible, la diminution d'aimantation est inférieure à celle donnée par la formule (2). Pour trois échantillons, les écarts observés ont été les suivants :

Substance.	H_0 (oe).	t' (sec).	Écarts (pour 100).
Alnico	560	$2,3.10^6$	6
Alnico	350	$3,6.10^6$	8
Poudre Fe	280	$4,1.10^6$	5

Effet d'un champ alternatif sur l'aimantation rémanente. — On peut stabiliser l'aimantation rémanente par l'action d'un faible champ alternatif $h_0 \sin \omega t$ décroissant lentement à partir d'une valeur h_0 jusqu'à zéro. L'aimantation rémanente $\mathcal{J}'_r$ devient indépendante de l'époque de l'observation et elle est une fonction de h_0 donnée par la formule de L. Néel :

$$\mathcal{J}'_r = \frac{\beta}{2}\left[h - h_0 + S_v \log\frac{t}{\tau}\right]^2. \qquad (3)$$

La vérification expérimentale est satisfaisante et lorsqu'on porte $\sqrt{\mathcal{J}'_r}$ en fonction de h_0, les points sont en ligne droite. En faisant varier la valeur du paramètre t, on obtient un réseau de droites parallèles (*fig.* 4 pour une poudre de Fe). L'extrapolation

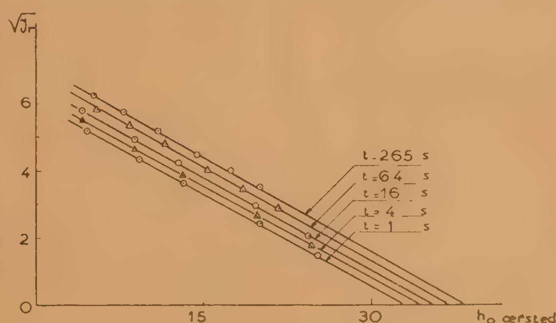


Fig. 4.

de ces droites fournit les différentes valeurs du champ alternatif H_0 qu'il faut appliquer pour annuler l'aimantation rémanente. La variation de H_0 en fonction $\log t$ est linéaire, ce qui confirme la formule (3), d'où l'on peut tirer :

$$H_0 = h + S_v \log\frac{t}{\tau}. \qquad (4)$$

La pente de la droite $H_0(\text{Log}\, t)$ permet de calculer S_v et nous avons vérifié que la valeur trouvée par cette méthode est en accord avec celle déduite

des mesures directes du traînage. On peut aussi calculer τ en extrapolant la droite $H_0(\log t)$. La valeur fournie par nos expériences est $\tau = \frac{1}{100}$ s environ, ordre de grandeur correct puisque nous avons appliqué un champ alternatif à 50 p : s.

Demande de M. Snoek. — Des résultats indiqués par MM. Néel et Barbier, est-il possible d'indiquer un moyen d'éliminer les variations avec le temps de la rémanence des aciers permanents modernes ?

Réponse de M. Néel. — La théorie montre qu'il est possible d'obtenir une telle stabilisation soit en désaimantant légèrement, ou mieux en faisant agir un petit champ magnétique alternatif décroissant, soit en recuisant l'aimant à une cinquantaine de degrés au-dessus de la température ambiante. Depuis longtemps ces procédés sont utilisés empiriquement.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] Néel L. — *J. Phys. Rad.*, 1950, **11**, 49.
[2] Néel L. — (*Cf.* Rapport au Colloque de Grenoble).
[3] Lliboutry L. — *C. R. Acad. Sc.*, 1950, **230**, 1042.
[4] Courvoisier P. — *Sitz. ber. Bayer. Ak. Wiss.*, 1945-1946, **10**, 89.
[5] Street R. et Woolley J. C. — *Proc. Phys. Soc.*, A, 1949, **62**, 562.
[6] Barbier J. C. — *C. R. Acad. Sc.*, 1950, **230**, 1040.

FERROMAGNÉTISME A CHAMP FAIBLE ET POINT DE CURIE

Par R. GOLDSCHMIDT,
Lausanne.

Sommaire. — Etude des matières ferromagnétiques aux champs faibles alternatifs (cycles de Rayleigh, constantes de Jordan, viscosité magnétique). Anomalies observées en fonction du champ. Remarques théoriques. Anomalies observées en fonction de la température (perméabilité initiale et pertes au voisinage du point de Curie; matériaux avec deux points de Curie; alliages Fe-Ni et Fe-Si avec ou sans direction préférée).

La technique des courants faibles, pour pouvoir utiliser avantageusement les matières ferromagnétiques, dans ses installations et appareils doit exiger que les caractéristiques de ces matières satisfassent à certaines conditions. Celles-ci se résument le mieux par les deux termes :

Maximum de stabilité de la perméabilité,
Minimum de pertes.

Sous stabilité de perméabilité entendons :

Minimum de variation avec le champ;
Minimum de variation avec la fréquence;
Minimum de variation avec la température;
Minimum de variation par l'influence de champs magnétiques perturbateurs plus ou moins forts.

D'autres effets — tout spécialement mécaniques — jouent un rôle moins important.

Si l'on examine la question des pertes, nous avons :

les pertes par hystérésis,
les pertes par courant de Foucault,
les pertes sommairement appelées : « pertes par viscosité ».

En présence d'un problème technique nécessitant l'utilisation d'une matière magnétique, l'effet optimum — qui doit être toujours un compromis entre les optima des différentes qualités — ne sera obtenu que par une connaissance approfondie des qualités magnétiques des matières disponibles et en remplissant certaines conditions technologiques — donc de construction — tout en ne négligeant pas la question économique.

La perméabilité à champ faible étant — comme nous l'avons noté plus haut — une fonction du champ, de la fréquence, de la température et du champ magnétique perturbateur, les considérations de notre exposé ont trait tout spécialement à l'influence du champ magnétique, soit primaire, soit perturbateur et aux variations dues à la température et je voudrais tout spécialement attirer votre attention sur quelques anomalies observées sur les matières les plus connues et les plus utilisées : la tôle siliciée pour transformateurs et les alliages fer-nickel, les permalloys et les isoperms.

Définissons encore ce que nous entendons par un champ faible; c'est un champ beaucoup plus petit que la force coercitive de la matière; ajoutons, en outre, que toutes les mesures sont faites aux fréquences acoustiques sur des tores.

Permettez-moi, ici, un regard rapide dans le passé de la technique du ferromagnétisme. Distinguons-en les différentes périodes. Au siècle passé, le fer et l'acier ont permis la construction des premières machines électriques. En revanche, les observations de Rayleigh, si profondes et si précises, passent presque inaperçues par la technique. L'étude des courbes d'hystérésis et des pertes par courant de Foucault nous mène, au commencement du siècle, aux tôles siliciées et aux matières pour aimants permanents. Curie attire notre attention sur l'influence de la température et, le premier, éclaircit les bases théoriques du ferromagnétisme. C'est la période des premiers transformateurs à grande puissance et des appareils de mesure et de téléphonie plus efficaces et plus précis. La première guerre mondiale voit naître — vu le besoin des télécommunications — les noyaux en poudre comprimée et les alliages en fer-nickel à haute perméabilité initiale, les permalloys. C'est la période des études des traitements thermiques; c'est aussi celle du perfectionnement de la technique de la fusion des métaux. L'amplificateur électronique augmentant les exigences quant à la précision d'exécution des appareils

utilisés pour la téléphonie à longue distance, le problème de la « stabilité magnétique » domine le champ des recherches. Vers 1928-1929, les isoperms sont mis au point. Nous entrons ensuite dans la période des études des traitements mécano-thermiques. La notion d'orientation et de tension interne donne une direction nouvelle aux recherches théoriques et techniques. Rappelons qu'aux permalloys ont suivi les supermalloys, aux isoperms les superisoperms. Les fréquences allant en augmentant, les matières à haute résistivité, les oxydes ferromagnétiques, tout spécialement les ferroxcubes présentent le dernier progrès, peut-être le plus sensationnel, de la technique du ferromagnétisme.

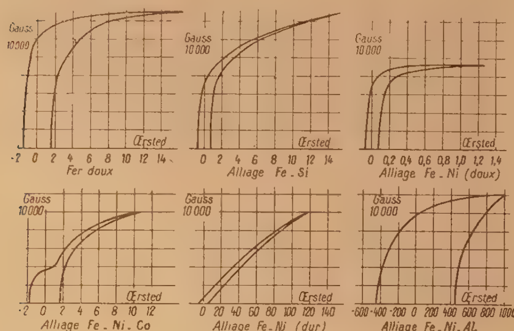


Fig. 1.

Illustrons ces phases de développement par quelques diagrammes relatifs aux qualités magnétiques de différentes matières.

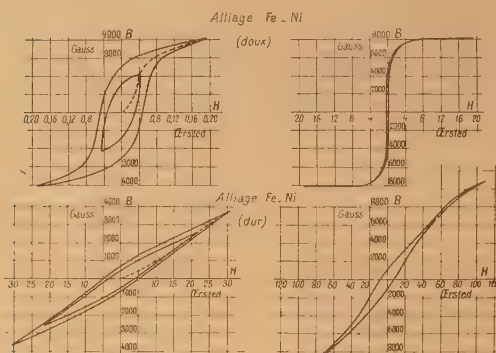


Fig. 2.

La figure 1 donne les cycles d'hystérésis typiques de différentes matières.

La figure 2 donne, pour un alliage Fe-Ni, la différence typique des cycles d'hystérésis à l'état dur et après recuit et cela pour différentes intensités du champ.

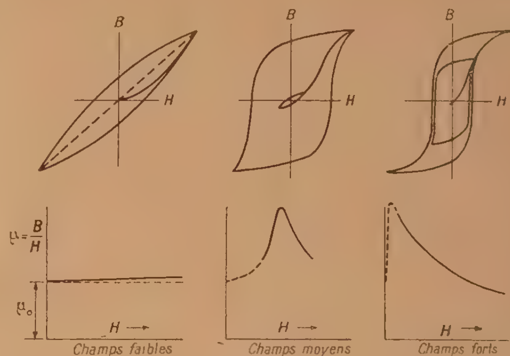


Fig. 3.

La figure 3 donne les courbes typiques de l'hystérésis et de la perméabilité dans les trois domaines caractéristiques de l'aimantation.

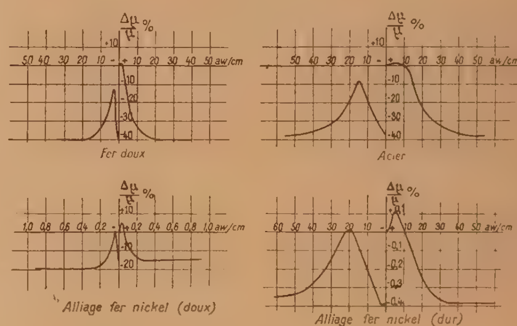


Fig. 4.

La figure 4 montre ce que nous entendons par stabilité magnétique et montre les valeurs qu'on obtient pour différentes matières.

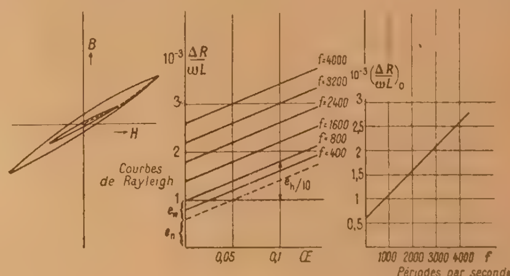


Fig. 5.

La figure 5 montre la courbe de Rayleigh, le diagramme des pertes de Jordan et l'angle des pertes en fonction de la fréquence pour une extrapolation vers le champ zéro.

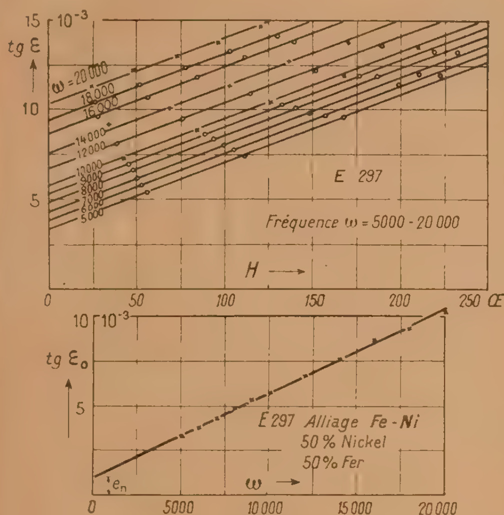


Fig. 6.

La figure 6 montre, pour un alliage Fe-Ni, le diagramme des pertes et la précision avec laquelle on peut faire ces mesures. L'angle des pertes à champ faible est proportionnel à la fréquence (Foucault) et au champ (Rayleigh). Il reste une partie indépendante de ces deux paramètres, qui est généralement attribuée à la viscosité mais dont la vraie origine a été souvent mise en discussion ces 20 dernières années.

La figure 7 montre que si les pertes par hystérésis et par courant de Foucault sont proportionnelles à la perméabilité initiale d'un matériel ayant subi des traitements thermiques différents, les pertes par la viscosité sont constantes pour toutes ces perméabilités.

En ce qui concerne les pertes par viscosité en fonction de la température — et pour simplifier le mode de mesure, il convient de prendre une matière à bas point de Curie, on voit qu'elles passent par un maximum (*fig.* 8). L'effet se présente aussi bien pour la matière à l'état dur qu'à l'état mou (*fig.* 9). Nous avons exécuté des mesures analogues également pour des matières dont le point de Curie est plus élevé. Pour ces mesures, des précautions spéciales sont à prendre. La matière magnétique doit être revêtue d'une pellicule isolante qui résiste à ces températures (700 à 800° C) par exemple du verre liquide mélangé à de la magnésie. Comme enroulement de mesure, on prend des fils métalliques non isolés (cuivre ou un autre métal mou) et couvre l'enroulement avec la même matière isolante que celle utilisée pour l'isolation du noyau. Pour éviter

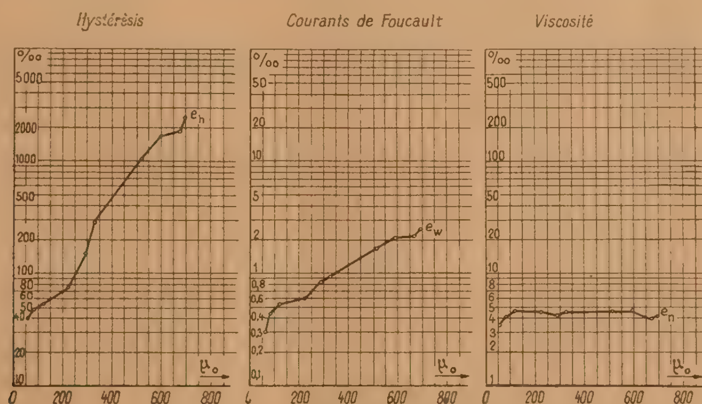


Fig. 7.

que les spires de l'enroulement ne se touchent, on procède comme suit : on bobine l'enroulement avec deux fils en parallèle. Pour les distinguer, on peut encore colorer l'un d'eux, soit par un vernis, soit par l'étamage.

L'enroulement fini, on enlève ce deuxième fil et l'on est ainsi sûr qu'il n'y a pas contact entre spires avoisinantes.

La figure 10 montre les mesures effectuées jusqu'à environ 500° C sur des alliages Fe-Ni. Le maximum des pertes par viscosité se présente ici également.

Une théorie pour expliquer, dans certains cas, les pertes par viscosité et dont j'ai publié le calcul de base en 1932 part de l'inhomogénéité des matières ferromagnétiques, inhomogénéité inhérente soit à la nature du ferromagnétisme lui-même, soit aux condi-

tions technologiques, des matières sortant des fours ou des laminoirs. Si l'on se limite, en considérant

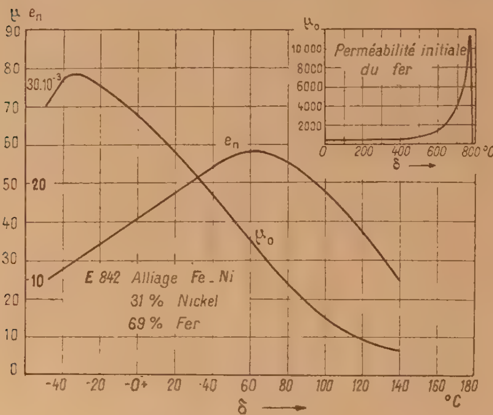


Fig. 8.

l'hétérogénéité d'un noyau, à la composition en parallèle d'éléments à caractéristiques différentes,

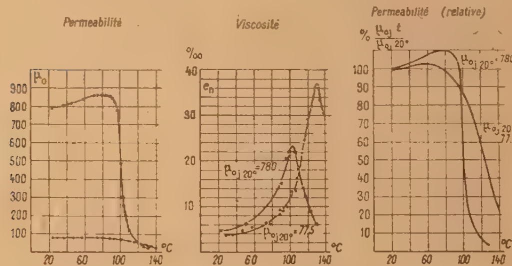


Fig. 9.

la perméabilité et les pertes se calculent comme suit :

$$\mu = \sum_{x=1}^{n} p_x \mu_x,$$

$$\varepsilon = \frac{\sum_{x=1}^{n} p_x \mu_x \varepsilon_x}{\sum_{x=1}^{n} p_x \mu_x}.$$

Si nous nous limitons encore au cas le plus simple, soit à deux éléments de même volume, les formules se réduisent à

$$\mu = \frac{\mu_1 + \mu_2}{2},$$

$$\varepsilon = \frac{\mu_1 \varepsilon_1 + \mu_2 \varepsilon_2}{\mu_1 + \mu_2}.$$

Si l'on fixe encore les conditions que

$$\mu_2 = \text{const}: \quad \varepsilon_2 = 0$$

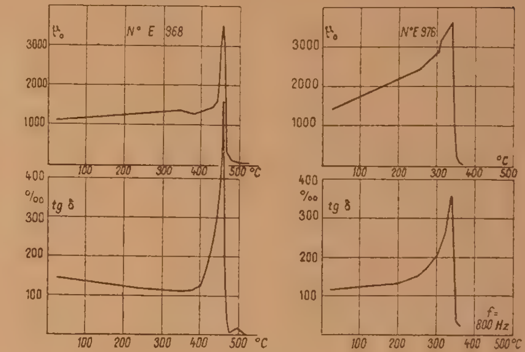


Fig. 10.

et que μ_1 et ε_1 soient seulement influencés par l'effet Foucault, soit :

$$\mu_1 = \frac{\mu_{01}}{p\sqrt{2}} \left(\frac{\operatorname{sh}^2 p + \sin^2 p}{\operatorname{sh}^2 p + \cos^2 p} \right)^{\frac{1}{2}},$$

$$\varepsilon_1 = \frac{\operatorname{sh} 2p - \sin 2p}{\operatorname{sh} 2p + \sin 2p},$$

avec :

$$p = \left(\frac{f}{f_c} \right)^{\frac{1}{2}},$$

$$f_c = \frac{\rho}{\pi^2 d^2 \mu_{01}} 10^7,$$

μ_{01}, perméabilité initiale pour $f = 0$;
ρ, résistivité (Ω mm²/m);
d, épaisseur de la tôle (mm).

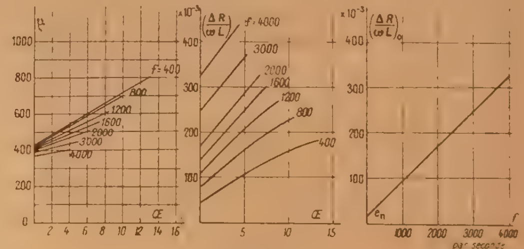


Fig. 11.

Nous obtenons :

$$\varepsilon = \frac{\frac{\pi}{3} \frac{d^2 \mu_{2}\omega}{\rho . 10^7}}{1 + \left(\frac{\pi d^2 \mu_{01} \omega}{3\rho . 10^7} \right)^2}.$$

Cette formule permet d'expliquer bien des observations faites sur différentes matières en fonction de la fréquence, du champ ou de la température.

Rappelons encore la relation entre la variation de la perméabilité avec la fréquence et les pertes par viscosité soit

$$\frac{\Delta\mu_{f_{1-2}}}{\mu_0} = \frac{2}{\pi}\,\varepsilon_v \, ln \frac{f_2}{f_1},$$

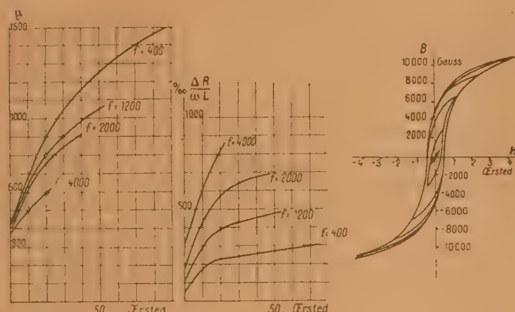


Fig. 12.

où $\Delta\mu_{f_{1-2}}$ représente la variation de la perméabilité entre les deux fréquences f_1 et f_2. Cette relation peut se vérifier d'autant plus aisément que les pertes par viscosité sont plus élevées. Les effets deviennent tout spécialement intéressants pour la tôle pour transformateurs (4 pour 100 de silice environ). C'est donc la tôle à faibles pertes (moins de 1 W : kg à $B = 10\,000$). Cette matière est le siège de plusieurs anomalies. Si, à champ très faible et pour différentes fréquences, on mesure la perméabilité et les pertes, ces grandeurs varient linéairement avec le champ, comme l'exige la formule de Rayleigh. Si l'on augmente, en restant toujours encore dans le domaine des champs faibles, l'intensité du champ, la variation avec le champ devient beaucoup moins forte (*fig.* 11 et 12 relatives à des tôles de transformateur). Si l'on détermine pour la même matière la perméabilité initiale et les pertes par viscosité en fonction de la température, on observe que la matière possède deux points de Curie. Vers 400° C.

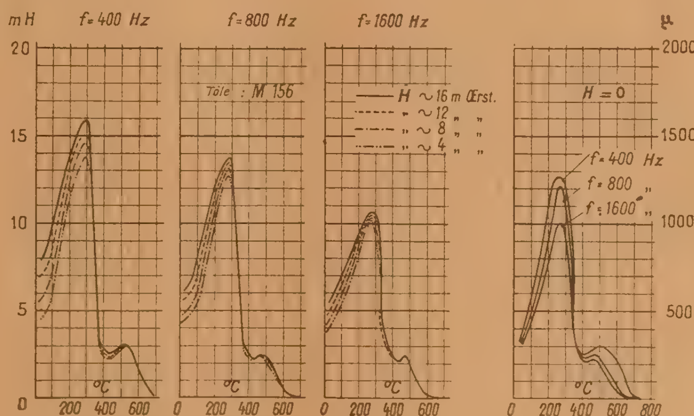


Fig. 13.

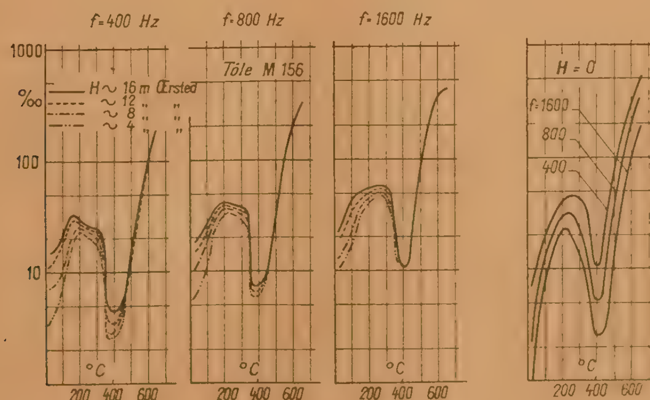


Fig 14.

la perméabilité qui avait augmenté jusqu'à cette température, diminue très rapidement (d'environ 1300 à 250) pour remonter légèrement entre 400 et 500° C et atteindre un deuxième point de Curie vers 700° C (*fig.* 13 et 14). Les pertes par viscosité montrent un comportement semblable. Les mesures sont exécutées à trois fréquences et à trois courants pour éliminer les effets d'hystérésis et des courants de Foucault. Elles ont été faites sur des tôles fabriquées en Europe ou en U.S.A.; le même effet a été constaté. L'effet est également perceptible mais il est de moindre importance pour des tôles contenant peu de silicium (tôles de 1,7 ou à 2,3 W:kg à $B = 10000$). Par contre, l'effet disparaît pour les tôles avec orientation telles que le Hipersil; ici la perméabilité commence à descendre dès 400° C et diminue régulièrement jusqu'au point de Curie (*fig.* 15).

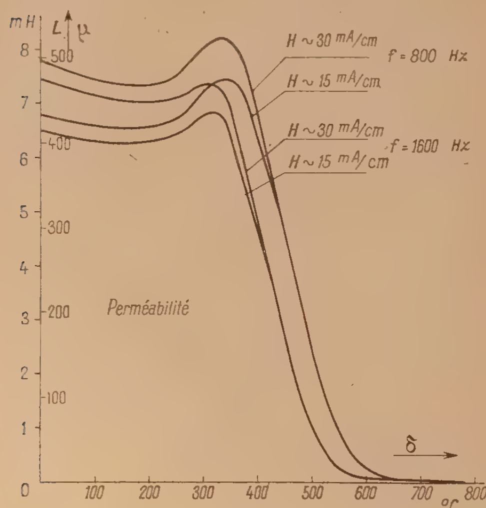


Fig. 15. — Tôle siliciée (type « Hipersil »).

Je voulais montrer par mon exposé quels sont les problèmes du ferromagnétisme qui intéressent, en premier lieu, la technique et tout spécialement la technique des courants faibles. Une fois de plus, il est important que les recherches théoriques et expérimentales conjugent leurs efforts pour éclaircir les problèmes encore en suspens.

Remarque de M. Hoselitz. — I understood Mr Goldschmidt to say that the suspects that a material with 4 per 100 silicon consists of two phases with two different Curie points. Alloys of this and much higher silicon contents are pure single phase and show only one Curie point. Any explication which is based on a two phase alloy must, therefore, be modified.

Réponse de M. Goldschmidt. — Il semble bien qu'une partie du métal perde sa perméabilité vers 500° C.

DÉLIMITATION DU DOMAINE DE RAYLEIGH DANS LES CHAMPS ALTERNATIFS A LA LUMIÈRE DE RÉCENTS TRAVAUX THÉORIQUES ET EXPÉRIMENTAUX

Par. I. EPELBOIN,

Laboratoire de Physique (Enseignement) de la Faculté des Sciences de Paris.

Sommaire. — Les théories actuelles de l'aimantation dans les champs faibles confirment les anciennes lois empiriques de Rayleigh, à condition d'éliminer les perturbations dues à l'influence du temps et à la forme de l'échantillon. Ces lois sont très importantes car les études des ferromagnétiques soumis à un champ sinusoïdal ou à une induction sinusoïdale sont généralement basées sur elles. Des désaccords notables ont cependant été constatés pour les substances à haute perméabilité qui présentent des pertes magnétiques anormales dans les champs alternatifs et divers auteurs ont proposé des lois traduisant mieux les résultats expérimentaux.

Nous avons effectué des études par différentes méthodes accompagnées de polissage électrolytique et elles montrent que tous les rubans et fils de haute perméabilité sont hétérogènes dans le sens de l'épaisseur. Ceci est probablement dû à une diffusion irrégulière des atomes au cours des traitements thermiques et mécaniques et les champs alternatifs révèlent alors une texture magnétique qui est à l'origine de la majeure partie des pertes anormales et de certains désaccords avec les lois de Rayleigh.

Conformément à ces lois, les harmoniques ne sont appréciables que dans les champs pour lesquels la perméabilité d'amplitude atteint 10 à 20 pour 100 de la perméabilité initiale. Comme ce sont eux qui perturbent la texture magnétique, ils limitent le domaine d'application des lois de Rayleigh, non plus par rapport au champ coercitif, mais plutôt par rapport à l'accroissement de la perméabilité avec le champ alternatif et à condition de faire les mesures avant que l'aimantation stabilisée par le champ alternatif ait eu le temps de varier sous l'influence d'un traînage lent de diffusion. Tous les écarts et les limitations des lois de Rayleigh semblent s'expliquer par l'apparition dans le processus d'aimantation de facteurs perturbateurs bien définis, comme le temps, la structure ou la forme des ferromagnétiques, lesquels introduisent une variation non linéaire entre le champ magnétique appliqué et celui qui obéirait à ces lois si ces facteurs étaient éliminés.

Les lois de Lord Rayleigh [1], que celui-ci a établies expérimentalement à la fin du siècle dernier, ont été longtemps admises pour les ferromagnétiques dans le domaine des champs magnétiques faibles ne dépassant pas 1/5e du champ coercitif et ce n'est que depuis la dernière guerre, avec l'utilisation de plus en plus fréquente des champs alternatifs et des traitements thermiques spéciaux que des désaccords importants se sont manifestés. C'est à cause d'eux que certains chercheurs ont alors proposé différentes lois théoriques et expérimentales destinées à les compléter ou même à les remplacer.

Cependant, ces lois ont été appliquées à des ferromagnétiques polycristallins présentant des pertes magnétiques élevées dont une étude, faite à l'aide de polissages électrolytiques successifs, a montré une répartition hétérogène des propriétés électromagnétiques dans leur épaisseur; cette hétérogénéité entraîne un traînage magnétique apparent qui peut se superposer au traînage réel causé par les divers phénomènes perturbant l'aimantation lorsque le facteur temps n'est pas négligeable.

Aussi, sans aborder ici les théories du traînage magnétique nous examinerons à la lumière des récents travaux le domaine réel de validité des lois de Rayleigh.

Les lois d'aimantation proposées pour les champs faibles. — Rayleigh indique que si le champ magnétique H décroît jusqu'à une valeur H_1 correspondant à l'induction B_1 et qu'ensuite on le fait croître, la valeur correspondante de l'induction B s'exprime alors par

$$B - B_1 = a(H - H_1) + \frac{b}{2}(H - H_1)^2. \qquad (1)$$

Pour les valeurs décroissantes de H, il suffit de mettre un signe — devant le terme du 2e degré.

En d'autres termes, le cycle d'hystérésis de Rayleigh est formé de deux arcs de paraboles dont les points d'intersection sont sur la courbe de première aimantation :

$$B = aH + bH^2. \qquad (2)$$

En reportant l'origine à l'un des sommets du cycle, on peut tirer de cette relation :

$$\mu_a = \frac{B_1}{H_1} = a + 2bH_1, \qquad (3)$$

ce qui montre que la perméabilité d'amplitude μ_a définie sur ce cycle est une fonction linéaire de l'amplitude du champ. Le coefficient a représente la limite de μ_a pour un champ nul, c'est-à-dire la perméabilité initiale qui correspond à la partie réversible de l'aimantation, tandis que le coefficient b est dû à la partie irréversible qui détermine les pertes par hystérésis puisque l'aire d'un cycle de Rayleigh est

$$\frac{b}{3\pi} H_1^3.$$

Les lois de Rayleigh étaient vérifiées depuis plusieurs années et généralement considérées comme des « lois de la nature » [2] alors que leur interprétation théorique se heurtait encore à la difficulté du calcul de l'interaction magnétique dans un ferromagnétique réel. Avant la dernière guerre, les théories proposées se bornaient à une représentation formelle du processus d'aimantation à l'aide de modèles fictifs dont le meilleur est celui utilisé par Preisach [3] et que Kondorsky [4] a d'ailleurs développé pour établir une théorie approximative d'aimantation applicable aux ferromagnétiques polycristallins possédant un axe de facile aimantation; cette théorie a été vérifiée sur le cobalt et étendue expérimentalement aux ferromagnétiques usuels à trois axes de facile aimantation [5]. Si la courbe de première aimantation est représentée par la fonction $B = f(H)$, la courbe d'hystérésis est alors représentée par

$$B = B_1 - 2f\left(\frac{H_1 - H}{2}\right), \qquad (4)$$

relation conforme aux équations (1) et (2) de Rayleigh. Cette formule est plus générale, puisqu'elle reste valable jusqu'à une amplitude du champ bien définie par la théorie et qui se trouve pratiquement dans le domaine du champ coercitif.

C'est L. Néel [6] qui, en 1942, a donné une interprétation théorique générale des lois de Rayleigh basée sur le fait que dans les champs faibles par rapport au champ coercitif, les processus d'aimantation sont principalement dus aux déplacements, réversibles ou non, des parois séparant les domaines élémentaires. Pour établir une théorie de ces déplacements, il a exprimé l'énergie libre qui leur est liée par une fonction caractéristique d'une forme maniable en partant d'un contour polygonal dont les angles vifs sont remplacés par des arcs de paraboles tangents aux côtés du polygone; ceci permet de montrer que les déplacements élémentaires d'une paroi de séparation dans un milieu irrégulièrement perturbé obéissent à un mécanisme d'aimantation conforme aux lois de Rayleigh. Ces résultats peuvent être étendus au mécanisme d'aimantation des ferromagnétiques comprenant un grand nombre de domaines et être soumis alors à des vérifications expérimentales. En effet, on aboutit à une relation potentielle entre les coefficients a et b de Rayleigh de la forme

$$\frac{(a-1)^2}{b} = 1,8\pi\alpha I_s, \qquad (5)$$

où I_s est l'aimantation à saturation et α une constante du matériau égale à l'inverse du nombre de minima de la fonction caractéristique contenus dans le parcours total moyen d'une paroi. De même, le champ coercitif est alors de la forme

$$H_c = \frac{a-1}{b}\,\frac{r}{0,54\pi}, \qquad (6)$$

où r est un coefficient qui dépend de α. Malgré la forme très simple de la fonction caractéristique, l'équation (5) vérifie assez bien les anciens résultats de P. Weiss et de ses élèves [7], ainsi que les premiers résultats obtenus récemment dans notre laboratoire par C. Abgrall entre — 160 et + 20° sur des rubans en permalloy de 10 μ d'épaisseur présentant des pertes par hystérésis excessivement élevées. Des mesures effectuées au laboratoire de L. Néel [8] sur des aciers modernes à aimants ont vérifié également la relation (6), qui a d'ailleurs été modifiée depuis [9] par un perfectionnement dans le calcul du libre parcours d'une paroi de Bloch dans un champ fort et vérifiée pour d'autres substances magnétiquement dures.

Ces dernières années, un certain nombre de chercheurs ont proposé des nouvelles lois empiriques destinées à remplacer celles de Rayleigh et souvent ils l'ont fait après avoir relevé des écarts dans les champs alternatifs au sujet desquels aucune théorie rigoureuse d'aimantation n'a été faite [10]. Il y a cependant des exceptions, car S. Procopiu [11] ne s'est pratiquement basé que sur des considérations théoriques pour aboutir à la relation

$$B = aH^3 - bH^5. \qquad (7)$$

De même, Akoulov [12] a proposé récemment la loi sous forme de série

$$B = aH + bH^2 + cH^3, \qquad (8)$$

qu'à notre connaissance il n'a vérifiée que sur des échantillons en fer-cobalt et uniquement en statique par la méthode magnétométrique. Elle a conduit alors à des cycles d'hystérésis vérifiant la formule (4) comme ceux de Rayleigh, mais valables dans un domaine de champs beaucoup plus large.

Pourtant, depuis 1924, Jordan [13] a montré expérimentalement que dans les champs alternatifs faibles, le cycle d'hystérésis est mieux représenté par les coefficients a et b de Rayleigh que par un développement en série. Il a, en effet, trouvé que pour des substances présentant en alternatif des pertes magnétiques suffisamment faibles (notamment un déphasage entre l'induction et le champ inférieur à 10^{-1}), la perméabilité et les pertes variaient linéairement avec l'amplitude du champ, ce qui est conforme aux lois de Rayleigh appliquées à un champ sinusoïdal; en extrapolant pour un champ nul, ceci permet de séparer les pertes par hystérésis des pertes par courants de Foucault. Mais les pertes ainsi mesurées sont, en général, supérieures à celles que l'on calcule en supposant la substance homogène et de conductivité σ en courant continu $\left(\text{autrement dit, } \sigma_a \text{ étant la conductivité apparente calculée à partir des pertes mesurées, on a } \frac{\sigma_a}{\sigma} > 1\right)$. De même, leur extrapolation pour une fréquence nulle fait apparaître des pertes résiduelles pratiquement indé-

pendantes de la température que l'on appelle la constante de Jordan ε et que L. Néel a interprété récemment par sa théorie du traînage des fluctuations thermiques [14, 15]. Ces deux anomalies sont restées inexpliquées pendant des années, mais la variation linéaire de la perméabilité et des pertes avec le champ ont permis avant la guerre de généraliser les lois de Rayleigh à l'ensemble des ferromagnétiques polycristallins usuels, à condition toutefois de prendre certaines précautions que Legg [16] a indiquées en détail. Il faut, par exemple, que l'échantillon ne présente pas d'entrefer et pour éviter une instabilité ainsi que l'influence de son histoire magnétique, il faut toujours effectuer une désaimantation préalable. Ne pas prendre ces précautions risque d'entraîner des erreurs. Ainsi, de nombreux désaccords avec les lois de Rayleigh étaient signalés pour des noyaux en poudre [17, 18] et c'est en 1943 que Kornetzki [19] a démontré que si la substance ferromagnétique suit les lois de Rayleigh, il est impossible que le noyau leur obéisse s'il présente un entrefer. En effet, il se superpose à la relation parabolique de Rayleigh une relation supplémentaire entre le champ H et le champ H_a appliqué en présence d'un entrefer. Comme cette relation est en général fonction de l'induction B, la loi d'aimantation accessible à nos mesures, c'est-à-dire la relation entre B et H_a s'écarte de la loi parabolique. Sur la figure 1, nous avons reproduit, d'après Kornetzki,

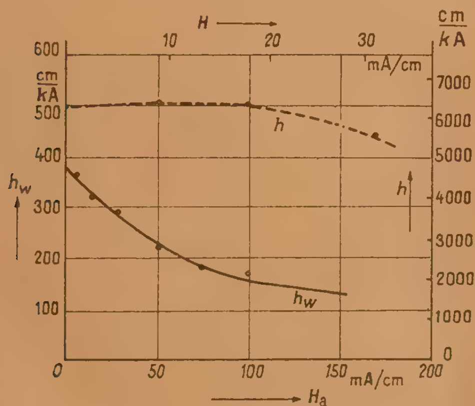


Fig. 1. — Coefficient d'hystérésis $h = \frac{8}{3\pi}\frac{b}{a}$ en fonction du champ d'un noyau en FeNi 40 pour 100 sans entrefer (trait pointillé) et avec entrefer (trait continu) [4].

les valeurs mesurées des quotients $\frac{8}{3\pi}\frac{b}{a}$ en fonction du champ pour un noyau en ferro-nickel Fe-Ni 40 pour 100. La courbe en trait pointillé correspond au noyau sans entrefer et elle est donnée en fonction du champ H, tandis que la courbe en trait continu correspond au même noyau avec un entrefer et elle est valable pour le champ appliqué H_a. On voit donc bien que le noyau avec entrefer n'obéit pas aux lois de Rayleigh dans l'ensemble du domaine où la substance dont il est constitué les suit.

Des écarts analogues ont été signalés à la même époque pour des alliages sans entrefer à haute perméabilité. La figure 2 indique les courbes de la perméabilité d'amplitude en fonction du champ

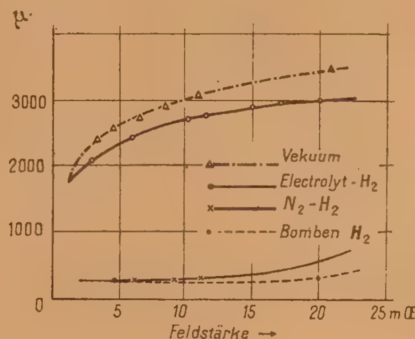


Fig. 2. — Perméabilité d'amplitude en fonction du champ de rubans en FeSi 3 pour 100 recuits dans quatre atmosphères différentes [20].

obtenues par Pawlek [20] par des mesures à 50 Hz sur des rubans en Fe-Si 3 pour 100 de 0,35 mm d'épaisseur recuits dans différentes atmosphères. On voit que lorsque les échantillons sont recuits dans le vide ou dans l'hydrogène électrolytique, les courbes ne sont linéaires qu'à partir d'un champ relativement élevé, contrairement à ce qui se passe lorsque le recuit a été fait dans un mélange azote-hydrogène ou dans l'hydrogène commercial. Cependant, Pawlek n'a pas interprété les écarts aux lois de Rayleigh par l'apparition d'un facteur perturbateur introduisant une variation non linéaire entre le champ magnétique appliqué et celui qui existerait en son absence.

K. Sixtus [21] a trouvé également que la tangente de l'angle de pertes (ε sur la figure 3) variait linéairement en fonction du champ à partir d'une certaine valeur de celui-ci et il l'a confirmé avec d'autres alliages, notamment avec des ferro-nickels; cependant, il s'agit d'angles de pertes bien supérieurs à ceux utilisés dans la méthode de Jordan. Pour expliquer ces résultats, il partage les ferromagnétiques en deux catégories selon l'importance plus ou moins grande des déplacements irréversibles des parois de séparation des domaines pendant le processus d'aimantation dans les champs faibles. Selon lui, les lois de Rayleigh ne s'appliquent alors qu'aux ferromagnétiques ayant des déplacements irréversibles des parois relativement faibles (faibles pertes par hystérésis), tandis que les ferromagnétiques de

la seconde catégorie obéissent à une loi de la forme

$$B = aH^N\left(H + \frac{b}{a}H^2\right), \qquad (9)$$

où N est un coefficient caractéristique du matériau d'autant plus grand que l'énergie des tensions internes est plus petite par rapport à l'énergie cristalline. Il détermine alors la courbure de la perméabilité d'amplitude, car on a

$$\mu_a = 2H_1^N a\left(1 + \frac{2b}{a}H_1\right), \qquad (10)$$

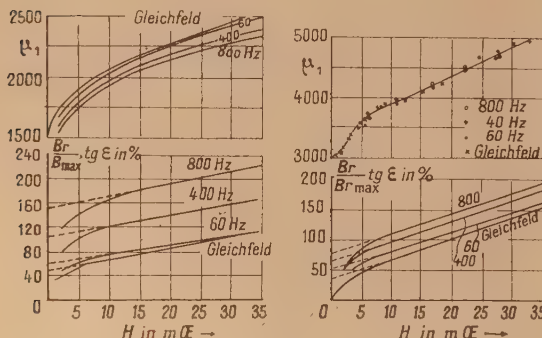


Fig. 3. — Perméabilité et angle de pertes en fonction du champ de rubans en ferro-silicium (*à gauche*) et en ferro-nickel (*à droite*) recuits dans l'hydrogène [21].

ainsi que la constante de Jordan, car l'angle de pertes dans un champ sinusoïdal s'écrit approximativement

$$\operatorname{tg}\alpha_H = \frac{4}{\pi}\,\frac{N}{2+N} + \frac{8}{\pi}\,\frac{1+N}{3+N}\,\frac{b}{a}H_1. \qquad (11)$$

Cette loi n'explique cependant pas les anomalies des pertes par courants de Foucault de tous les échantillons qu'il a étudiés en alternatif après un recuit dans l'hydrogène. Nos essais sur des ferro-nickels présentant de fortes pertes par hystérésis [22], en particulier sur du permalloy ayant une énergie magnéto cristalline très faible (état désordonné), ne l'ont pas confirmé car elles ne font apparaître une courbure de la caractéristique de la perméabilité en fonction du champ que lorsque celui-ci laisse apparaître des phénomènes non négligeables de traînage magnétique. A titre d'exemple, nous indiquons (*fig.* 4) les caractéristiques de la perméabilité et de l'angle de pertes en fonction du champ obtenues à 1 000 Hz avec deux ferro-nickels ayant subi, soit une trempe dans l'eau à 750°, soit un recuit prolongé dans le vide. On peut voir que tous obéissent aux lois de Rayleigh, même les deux présentant de fortes pertes par hystérésis; après un certain accroissement $\left(\frac{\mu_a}{a}\right)$ de la perméabilité par rapport à la perméabilité initiale, les caractéristiques du mumétal recuit et du permalloy trempé s'incurvent respectivement vers le haut et le bas et nous l'avons expliqué dans le cadre des lois de Rayleigh par l'influence des harmoniques qui mettent en évidence

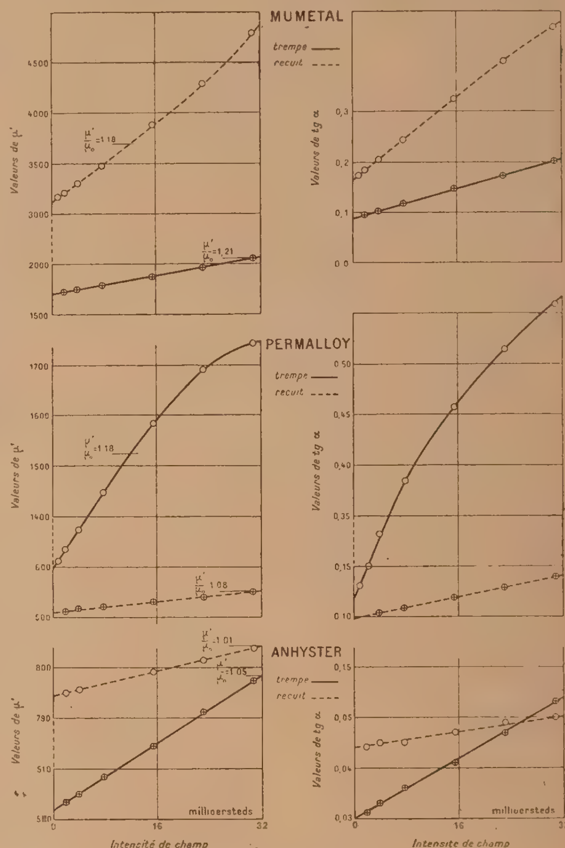


Fig. 4. — Perméabilité et angle de pertes mesurés à 1 000 Hz en fonction du champ [22].

des variations différentes du traînage magnétique en fonction de la fréquence. Depuis, H. Wilde et G. Bosse [23] ont montré sur des tôles de fer au silicium recuit à 1350° dans l'hydrogène et présentant une courbure de la perméabilité pour des champs particulièrement faibles que celle-ci était bien liée au traînage qui apparaît à des fréquences déterminées. La figure 5 montre trois aspects différents des courbes de la perméabilité en fonction du champ obtenues par ces chercheurs. En mesurant à différentes fréquences la variation des pertes par traînage magnétique en fonction de la température, ils ont constaté que l'échantillon 1 dont la convexité est tournée vers le haut présente des pertes par traînage dépendant de la température, que celles du deuxième dont la convexité est tournée vers le bas en sont indépendantes et que le troisième dont

la convexité est tournée d'abord vers le haut, ensuite vers le bas, présente en très basse fréquence un traînage qui dépend de la température, alors qu'il n'en dépend plus aux fréquences plus élevées.

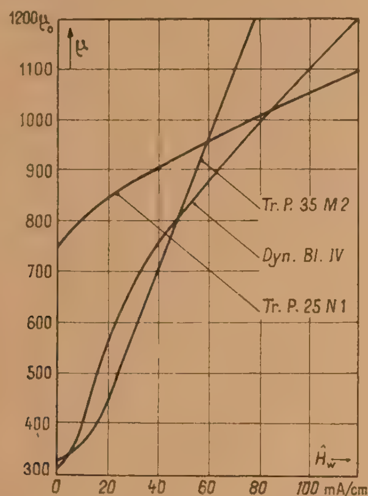


Fig. 5. — Perméabilité en fonction du champ des échantillons :
1, Tr. P. 35 M2 (FeSi 3,5 pour 100);
2, Tr. P. 25 N1 (FeSi 2,5 pour 100);
3, Dyn. B1. IV (FeSi 4 pour 100).

Pour ces matériaux, Feldtkeller [24] a proposé des formules empiriques destinées à remplacer les relations déduites des lois classiques de Rayleigh. Il donne pour équation du cycle, la formule

$$B = [a + 2 f_L(H_1)] H \pm \frac{3\pi}{4} \chi [f_L(H_1)] \frac{1}{H_1} (H^2 - H_1^2), \quad (12)$$

où la fonction $f_L(H_1)$ se détermine d'après les courbes de la perméabilité en fonction de l'amplitude du champ et où le coefficient χ se déduit du comportement du matériau dans les champs alternatifs. Contrairement aux lois de Sixtus, les formules de Feldtkeller s'appliquent aux très faibles accroissements de perméabilité par rapport à la perméabilité initiale et aboutissent à un cycle d'hystérésis parabolique dont les coefficients varient avec l'amplitude du champ alternatif.

Les principaux désaccords avec les lois de Rayleigh sont donc liés au comportement des ferromagnétiques dans les champs alternatifs et il est nécessaire de préciser le domaine d'application de chacune des lois proposées, en particulier de celles de Rayleigh.

Etude des lois d'aimantation dans les champs alternatifs. — L'étude de l'aimantation dans les champs alternatifs faibles s'effectue en général à l'aide de ponts de grande sensibilité en mesurant l'impédance de bobines toroïdales dont le noyau annulaire est constitué par le noyau ferromagnétique étudié. La précision de la mesure n'est alors pratiquement limitée que par la reproductibilité des caractéristiques de l'enroulement et, dans le cas des modèles démontables, à celle de la résistance de contact des demi-spires assemblées [25] (inférieure, pour certaines bobines, à $10^{-4}\,\Omega$ pour un enroulement de 40 spires). En utilisant un pont de Maxwell,

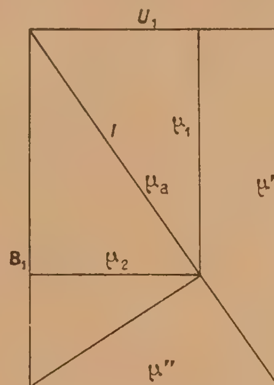


Fig. 6. — Diagramme scalaire relatif aux perméabilités effectives :

μ', perméabilité dynamique; μ'', perméabilité réactive; μ_a, perméabilité d'amplitude; μ_1, perméabilité conservative; μ_2, perméabilité consomptive.

on peut mesurer le champ magnétique à l'aide d'un thermocouple branché dans le circuit du pont et lire la perméabilité et les pertes sur la capacité et la résistance variables par comparaison des valeurs obtenues en réalisant deux équilibres successifs, l'un avec la bobine vide de son noyau, l'autre avec le noyau.

Par exemple, un montage ainsi réalisé dans notre laboratoire par J. Dieudonné permet la mesure des perméabilités effectives d'un noyau ferromagnétique en présence de l'ensemble des pertes magnétiques dans un domaine de fréquences de l'ordre de 8 MHz. Sur la figure 6, nous rappelons le diagramme scalaire qui donne les relations entre les diverses perméabilités en fonction du déphasage entre l'induction et le champ (angle de pertes magnétiques α).

L'étude des lois d'aimantation dans les champs alternatifs ne peut donc être précise que dans la mesure où l'on peut assimiler l'induction et le champ magnétique à des grandeurs sinusoïdales. Il est donc indispensable d'étudier les harmoniques provoqués par l'aimantation afin de déterminer le domaine où ils sont négligeables, c'est-à-dire où l'on peut assimiler le cycle réel à un cycle elliptique.

Pour un champ sinusoïdal $H = H_1 \cos \omega t$, un déve-

loppement en série de Fourier donne

$$B(t) = (a + 2bH_1)H_1 \cos \omega t + \frac{8}{3\pi} bH_1^2 \left[\sin \omega t - \frac{\sin 3\omega t}{5} - \frac{\sin 5\omega t}{5 \times 7} - \dots \right]. \quad (13)$$

En négligeant les harmoniques de l'induction, l'angle de pertes par hystérésis α_H est donné par

$$\operatorname{tg} \alpha_H = \frac{8}{3\pi} \frac{bH_1}{a + 2bH_1} \sim \frac{8}{3\pi} \frac{bH_1}{a} \quad (14)$$

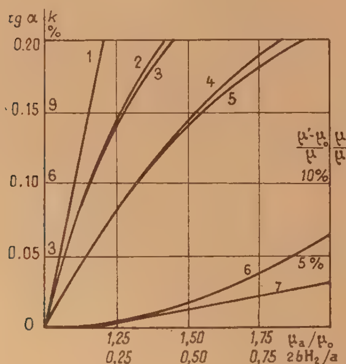


Fig. 7.

Courbe 1 : $\frac{3\pi}{8} \frac{bH_1}{a}$ en fonction de $\frac{b}{a} H_1$; courbes 2 et 3 : angle de pertes $\operatorname{tg} \alpha_H$ et facteur de distorsion harmonique K en fonction de $\frac{b}{a} H_1$ dans le cas d'un champ sinusoïdal et dans celui d'une induction sinusoïdale; courbes 4 et 5 : mêmes grandeurs en fonction de $\frac{\mu_a}{a}$; courbe 6 : $\frac{\mu' - \mu_a}{a}$ en fonction de $\frac{bH_1}{a}$; courbe 7 : $\frac{\mu' - \mu_a}{\mu'}$ en fonction de $\frac{\mu_a}{a}$.

et l'on peut alors connaître les diverses perméabilités en se servant du diagramme de la figure 7 [on peut alors vérifier que la perméabilité d'amplitude satisfait bien à l'équation (3)]. Pour étudier l'influence du 3e harmonique, on utilise le facteur de distorsion harmonique K défini comme le triple du rapport des amplitudes respectives du 3e harmonique et du terme fondamental de l'induction; les équations (13) et (14) permettent alors d'arriver à

$$K = \frac{3}{5} \operatorname{tg} \alpha_H \quad (15)$$

et le taux d'harmoniques de l'induction est $K \frac{1,0103}{3}$.

Lorsque c'est l'induction que l'on rend sinusoïdale $B = B_1 \cos \omega t$, un développement en série de Fourier permet également d'exprimer $H(t)$ sous forme d'une série rapidement convergente dont les coefficients peuvent se calculer de proche en proche avec des formules de récurrence [22].

En comparant les fonctions $H(t)$ et $B(t)$, on constate que dans les deux cas, le facteur de distorsion harmonique et le taux d'harmoniques se confondent pratiquement; mais dans le deuxième, les termes en $\cos n\omega t$ et en $\sin n\omega t$ pour n impair ne sont pas nuls et les valeurs de crête des harmoniques du champ se rapprochent de plus en plus. L'abaque de la figure 7 indique les variations des perméabilités, des angles de pertes et du facteur de distorsion harmonique dans le cas d'un champ sinusoïdal et dans celui d'une induction sinusoïdale; on voit que pour toutes les valeurs de $\frac{\mu_a}{a}$, les valeurs des angles de pertes et du facteur K lorsque le champ est sinusoïdal se confondent pratiquement avec celles qu'elles prennent dans le cas de l'induction sinusoïdale. Les courbes 2 et 3 indiquent les variations de ces angles en fonction de $\frac{2bH_1}{a}$ et leur comparaison avec la droite 1 montre que la formule approximative (14), sur laquelle est basée la méthode de séparation des pertes de Jordan, n'est valable que pour de très petits angles : pour $\frac{\mu_a}{a} > 1,1$ par exemple, la valeur de $\operatorname{tg} \alpha_H$ est inférieure de 8 pour 100 à celle donnée par la droite. Les courbes 6 et 7 montrent que la perméabilité dynamique définie d'après la figure 6 comme le rapport entre l'amplitude de l'induction et la composante du champ en phase avec celle-ci se confond parfaitement avec la perméabilité d'amplitude lorsque le rapport $\frac{\mu_a}{a}$ est inférieur à 1,3, c'est-à-dire lorsque le facteur de distorsion harmonique est inférieur à 6 pour 100; d'ailleurs, celui-ci passe déjà de 1 à 3 pour 100 lorsque $\frac{\mu_a}{a}$ croît de 1,05 à 1,15 et c'est son influence qui limite l'étude du domaine de Rayleigh dans les champs alternatifs.

A notre connaissance, l'étude des harmoniques n'a pas été faite pour un cycle de Sixtus.

Par contre, les résultats trouvés pour le cycle de Rayleigh s'appliquent aux formules de Feldtkeller, puisqu'il s'agit encore d'un cycle parabolique. Pour les échantillons 2 et 3 de la figure 5, il a d'ailleurs fait la vérification expérimentale de la relation (15) jusqu'à des valeurs de K atteignant 5 à 6 pour 100; elle est d'ailleurs mieux vérifiée que le cycle de Rayleigh classique, car dans la formule (12), le coefficient χ est déterminé en présence de traînage magnétique. χ est en effet donné par la formule empirique $\chi = \frac{\mu_2}{\mu_1 - a}$, où μ_1 et μ_2 sont les perméabilités effectives conservative et consomptive calculées par extrapolation en basse fréquence afin d'éviter les courants de Foucault, mais pas corrigées des pertes par traînage ainsi que nous le verrons plus loin.

Pour étudier les lois de Rayleigh dans les champs alternatifs simultanément en présence des courants de Foucault et des pertes par traînage magnétique, on peut utiliser les équations de Maxwell et remplacer, suivant la méthode d'Arkadiev [26], la perméabilité réelle par une quantité complexe $\mu(1 - j\gamma)$,

où γ représente la tangente de l'angle de pertes débarrassé de l'influence des courants de Foucault. Ceci permet, dans le cas des fils ou des rubans, de calculer sans difficulté le coefficient reliant cette perméabilité complexe aux perméabilités effectives en adaptant la méthode de V. Arkadiev à une substance hétérogène [22]. Ainsi, μ' et $\operatorname{tg}\alpha$ étant la perméabilité dynamique et l'angle de pertes effectives, on trouve, dans le cas des rubans,

$$\left.\begin{aligned} \mu' &= \frac{\mu}{A_m} = \frac{M}{x}\,\frac{\operatorname{ch} 2mx - \cos 2nx}{n \operatorname{sh} 2mx + m \sin 2nx} \\ &\text{et} \\ \operatorname{tg}\alpha &= \frac{m \operatorname{sh} 2mx - n \sin 2nx}{\operatorname{ch} 2mx - \cos 2nx}, \end{aligned}\right\} \quad (17)$$

où

$$M = \sqrt{1+\gamma^2}; \qquad m = \sqrt{M+\gamma}; \qquad n = \sqrt{M-\gamma}$$

et où le paramètre caractéristique de l'effet pelliculaire est $x = \pi d\sqrt{\mu\sigma f}$ avec d, épaisseur du ruban, σ, conductivité et f, fréquence. Pour les faibles valeurs de x, les équations (17) deviennent

$$\mu' = \mu\,\frac{1+\gamma^2}{1+4\dfrac{x^4}{45}} \qquad \text{et} \quad \operatorname{tg}\alpha = \gamma + \frac{2}{3}(1+\gamma^2)x^2. \quad (18)$$

On retrouve ainsi la méthode de séparation des pertes de Jordan valable seulement pour les faibles valeurs de x et de γ et pour le type de traînage caractérisé par $\gamma = \operatorname{tg}\alpha_H + \varepsilon$. On peut alors déterminer les coefficients de Rayleigh en extrapolant les droites $\frac{1}{\mu'}$ en fonction de f_2 pour $f \to 0$. On peut encore voir, d'après l'équation (18), que le coefficient χ de Feldtkeller est bien déterminé en présence de traînage, puisque même pour $x = 0$, on a

$$\chi = \frac{4}{3\pi}\,\frac{\gamma}{\operatorname{tg}\alpha_H},$$

mais il semblerait que pour ces échantillons, le traînage n'est pas celui de Jordan, puisque l'on a $\gamma < \operatorname{tg}\alpha_H$.

Lorsque les substances présentent des pertes élevées par traînage et par courants de Foucault, on peut tracer divers diagrammes, en particulier celui des variations de $\frac{\mu}{\mu'}$ en fonction de l'angle de pertes et les comparer avec les courbes obtenues à partir des équations (17).

Cependant, pour interpréter les résultats, il est nécessaire de faire des hypothèses sur les variations avec la fréquence du traînage magnétique réel; malheureusement, ces hypothèses sont délicates à faire et nous en donnerons un exemple, tiré des courbes $\frac{\mu}{\mu'}$ en fonction de $\operatorname{tg}\alpha$ [22]. Supposons que le traînage reste constant avec la fréquence : la perméabilité réelle du permalloy trempé de la figure 4 diminue alors en fonction de celle-ci, donc elle croît vers l'intérieur du ruban (texture positive) et, par contre, celle du mumétal recuit diminue vers l'intérieur (texture négative). Supposons maintenant que le traînage augmente avec la fréquence, on peut conclure que le mumétal a une texture nulle ou même positive. On ne peut donc se contenter d'hypothèses et pour étudier les lois d'aimantation dans les champs alternatifs, il est écessaire de connaître expérimentalement la forme précise de la texture magnétique macroscopique.

Étude par le polissage électrolytique de la texture magnétique dans le domaine de Rayleigh. — Pour prouver une répartition hétérogène des propriétés magnétiques dans l'épaisseur du métal, il a été longtemps nécessaire de procéder par analogies et de comparer le comportement d'un ferromagnétique à texture magnétique macroscopique à celui d'un modèle fictif constitué par des couches de conductivité et de perméabilité différentes [28]. On craignait, en effet, que l'enlèvement des couches superficielles ne laisse des traces dans le corps du métal restant et ce n'est que depuis certains perfectionnements du polissage électrolytique que ces craintes ont été dissipées, tout au moins pour les ferromagnétiques obéissant aux lois de Rayleigh et dont l'aimantation ne varie pratiquement pas avec le temps [29]. Afin d'être bien certains que le polissage ne modifiait pas le métal restant, nous avons fait un contrôle magnétique en polissant deux échantillons identiques, l'un sur une face, l'autre sur deux faces et un contrôle aux rayons X à l'aide de diagrammes en retour en polissant successivement les deux faces : les résultats ont été concordants dans l'un et l'autre cas.

L'utilisation du polissage électrolytique étant ainsi autorisée, on peut écrire que la perméabilité μ_z en un point situé à la distance z du plan milieu du ruban est telle que

$$\mu_m = \frac{1}{z}\int_0^z \mu_z\,\mathrm{d}z, \quad (19)$$

μ_m étant la perméabilité moyenne de l'échantillon. En amincissant progressivement le ruban et en mesurant μ_m et z on peut ainsi déterminer μ_z.

Cette valeur μ_z introduite dans les équations de Maxwell permet de connaître en fonction de la fréquence les variations de la perméabilité complexe $\mu(1 - j\gamma)$ provoquées uniquement par la texture magnétique. Par exemple, l'étude de certains rubans faite en collaboration avec A. Marais [30], a montré que l'expression μ_m peut se mettre sous la forme simple utilisée par Polivanov [31] :

$$\mu_m = \frac{\mu_0}{1+Kz}, \quad (20)$$

d'où

$$\mu_z = \frac{\mu_0}{(1+Kz)^2} \qquad \text{pour} \quad z > 0.$$

K est un coefficient caractéristique :

$K > 0$ traduit une texture positive,
$K < 0$ » » négative.

La figure 8 indique les valeurs expérimentales de la perméabilité moyenne d'un mumétal au chrome laminé à froid (Fe 17 pour 100, Ni 76 pour 100,

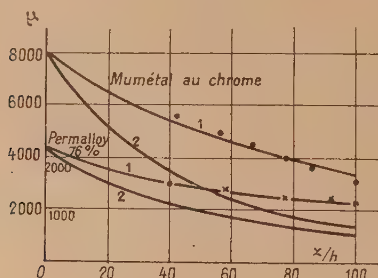


Fig. 8.

Courbe 1 : comparaison des valeurs expérimentales de la perméabilité moyenne $\frac{\mu_0}{1+Kz}$; courbe 2 : $\mu_z = \frac{\mu_0}{(1+Kz)^2}$ [30].

Cu 5 pour 100, Cr 1,5 pour 100) et d'un permalloy (Fe 22 pour 100, Ni 76 pour 100, Mn 1,5 pour 100) recuit à 950° dans l'hydrogène et trempé à 750° dans l'eau. Sur la figure 9, nous donnons les courbes

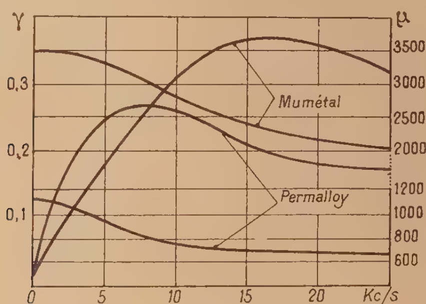


Fig. 9. — Courbes de μ et γ en fonction de la fréquence d'après les résultats de la figure 8 [30].

de la perméabilité complexe en fonction de la fréquence et l'on voit que les deux composantes ont respectivement le caractère des spectres magnétiques de dispersion de la perméabilité et d'absorption des pertes γ qui pourrait être causé par un phénomène réel de traînage dû à un retard sous l'influence du temps.

La même méthode permet de déceler des hétérogénéités de la conductivité électrique. Ainsi, les droites de Jordan donnent 2,3 comme valeur du rapport $\frac{\sigma_a}{\sigma}$ pour le mumétal et 1,8 pour le permalloy, alors que le calcul, d'après les spectres magnétiques, donne 1,57 et 1,35. Ce décalage peut s'expliquer, tout au moins partiellement, par une plus grande conductibilité de la couche superficielle puisque l'enlèvement de cette dernière par polissage électrolytique donne au rapport $\frac{\sigma_a}{\sigma}$ les valeurs respectives de 1,9 pour le mumétal et 1,4 pour le permalloy, valeurs qui se rapprochent des valeurs calculées. Cette hétérogénéité a d'ailleurs été récemment confirmée dans notre laboratoire par D. Dautreppe qui a effectué des mesures directes des variations de conductivité de quelques rubans en Fe-Ni, en fonction de la quantité de métal dissous par polissage électrolytique [39].

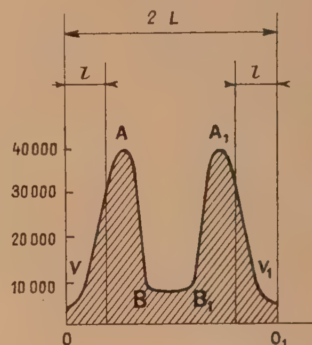


Fig. 10. — Répartition de la perméabilité μ_z dans l'épaisseur d'un ruban en permalloy de 0,5 mm d'épaisseur recuit dans l'hydrogène [35].

Il existe également une hétérogénéité de la forme et de l'épaisseur des grains. Ceci a été constaté par des examens successifs de l'état de surface effectués au microscope et aux rayons X après des polissages électrolytiques successifs et l'on a, en même temps, pu voir la répartition hétérogène des trous et fissures dans l'épaisseur du métal; de nombreuses microphotographies obtenues par D. Amine avec des ferronickels montrent que les fissures atteignent des dimensions considérables, en particulier, les fissures du permalloy au molybdène brut de laminage sont beaucoup plus importantes que celles de l'alliage recuit (*fig.* 11) [32].

Des variations des paramètres cristallins ont été également constatées sur quelques rubans que nous avons étudiés avec M. le Professeur J. Wyart [33]. Tant que l'épaisseur enlevée à l'échantillon de permalloy trempé est inférieur à 10 μ, on trouve comme paramètre 3,5446 ± 0,0005 Å. On observe ensuite un accroissement du paramètre, car pour 20 μ de métal enlevé, il devient 3,5480 Å et reste constant par la suite. Si l'on recuit dans le vide cet échantillon pendant trois semaines, on ne constate plus aucune variation du paramètre, qui reste égal à 3,5460 ± 0,0005 Å, valeur pratiquement égale à la moyenne arithmétique des deux nombres mesurés avant le recuit. D'ailleurs, le rapport $\frac{\sigma_a}{\sigma}$ ne dépasse alors pas 1,2 et la texture magnétique macroscopique n'est pas bien prononcée : la perméabilité initiale,

qui est 370 augmente à peine de 8 pour 100 lorsque la section a déjà diminué de 25 pour 100.

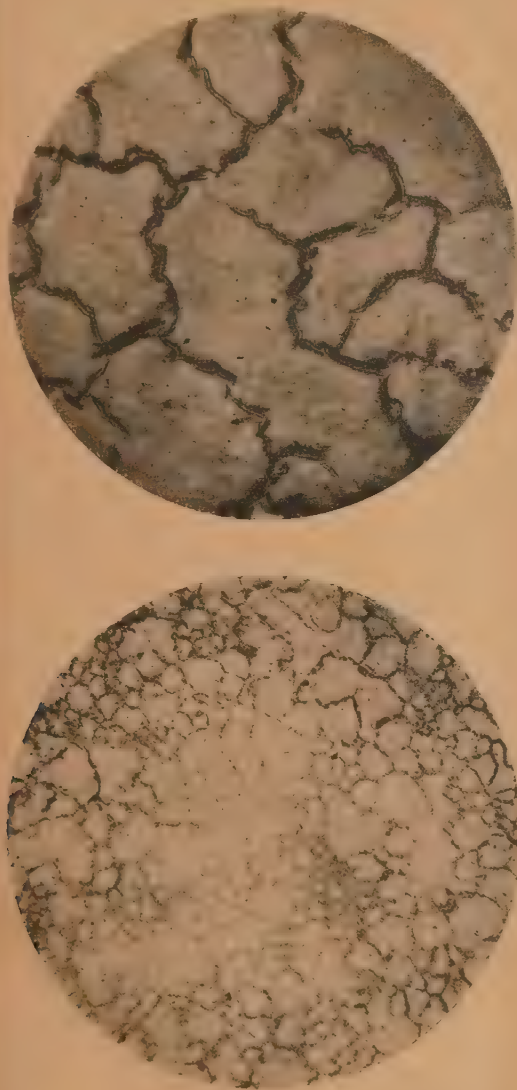


Fig. 11. — Deux micrographies (× 70) d'un ruban de permalloy au molybdène de 0,35 mm d'épaisseur, poli électrolytiquement, brut de laminage et après un recuit à 1100° dans l'hydrogène.

Il est curieux de constater que les valeurs respectives des paramètres du permalloy trempé sont du même ordre de grandeur que celles trouvées par Leech et Sykes [34] sur de la poudre de permalloy à 75 pour 100 de nickel, à l'état désordonné (avec un paramètre de 3,5470 Å) et à l'état ordonné (avec un paramètre de 3,5441 Å et des lignes de surstructure); ceci pose le problème du degré éventuel de transformation ordre-désordre dans l'épaisseur des rubans ayant subi divers traitements thermomécaniques. Des travaux effectués dans notre laboratoire par A. Marais montrent que dans le domaine de Rayleigh, il peut se présenter, dans les rubans ou dans les fils, des formes très variées de la répartition de la perméabilité et notamment des textures négatives et positives à plusieurs maxima ou minima. Il a cependant remarqué que lorsque les rubans sont pris dans une même coulée et traités de manière semblable à des épaisseurs différentes, il semble exister des relations bien définies entre la forme de la texture et l'épaisseur du métal [35]. La figure 10 montre la texture macroscopique d'un échantillon de permalloy usuel (Ni 77 pour 100, Cu 5 pour 100, Mo 4 pour 100) de 0,5 mm d'épaisseur et traités dans l'hydrogène à 1100°. Sa texture permet de prévoir celle des rubans plus minces car, si l'épaisseur diminue, c'est d'abord le palier BB′ qui disparaît, puis les points A et A′ qui se confondent et disparaissent. Autrement dit, la texture d'un ruban d'épaisseur $2l$ peut être déduite de celle d'un ruban plus épais, d'épaisseur $2L$ en supprimant, dans le milieu de la texture du deuxième ruban, une bande $2(L-l)$, à condition que ces deux rubans soient d'une même coulée et aient subi des traitements analogues.

Cette relation permet d'expliquer la faible perméabilité initiale des très minces laminés de permalloy. Des travaux effectués dans notre laboratoire à l'aide du dispositif de C. Chalin pour l'amincissement électrolytique des laminés, ont cependant fait ressortir des exceptions à cette règle. Par exemple, un ruban de permalloy de 8 μ d'épaisseur obtenu par polissage électrolytique à partir d'un laminé de 55 μ possède, après recuit à 1100° dans l'hydrogène purifié, une conductivité apparente σ_a plus faible et une perméabilité supérieure à celles que les considérations précédentes pourraient laisser prévoir en partant d'un ruban de 55 μ recuit de la même manière.

Nous pensons que les faits exposés peuvent être liés à des phénomènes de diffusion des atomes au cours des divers traitements thermomécaniques, lesquels sont susceptibles de créer une hétérogénéité dans la composition chimique des cristallites ou dans la répartition des tensions résiduelles. Nous citerons pour mémoire les hétérogénéités liées au laminage ou aux opérations de tréfilerie et les textures qu'elles déterminent, mais nous préciserons plus particulièrement le rôle du traitement thermique dans l'hydrogène, car celui-ci est très fréquemment utilisé.

Les traitements que nous effectuons se font, en général, en atmosphère d'hydrogène commercial; au cours du recuit, les impuretés associées à celui-ci forment, au voisinage de la surface, une couche

alimentée également par les impuretés diffusées de l'intérieur du métal qui expliquerait, partiellement au moins, les anomalies cristallines et électriques de la couche superficielle. Quant à l'hydrogène, il ne se limiterait pas, contrairement à ce qu'on pensait autrefois [20], à une action réductrice superficielle. Aux températures élevées du recuit, une fraction de l'hydrogène est sous forme atomique et, d'après E. Darmois [36], sa diffusion dans le métal se ferait par les protons, Ceux-ci dégageraient dans les trous et fissures de l'alliage, soit de l'hydrogène atomique qui entrerait en réaction chimique (dénitruration, décarburation, etc.), soit, au cours du refroidissement, de l'hydrogène moléculaire qui serait susceptible de créer des variations de pressions locales très élevées. Comme la vitesse de diffusion des atomes vers l'extérieur (impuretés) et vers l'intérieur (hydrogène et ses impuretés) est principalement déterminée par la température, au passage par le point de Curie et au cours de la formation des domaines élémentaires, une telle diffusion créerait une relation bien définie entre la texture macroscopique d'un échantillon et son épaisseur. Ceci expliquerait d'ailleurs que la relation entre la texture et l'épaisseur se conserve lorsqu'un polissage électrolytique précède le traitement thermique.

L'accroissement de la perméabilité et la diminution des pertes magnétiques des rubans très minces de ferro-nickels polis électrolytiquement peut, de la même manière, être attribuée à l'amélioration de l'état de surface. En effet, Guntherschulze [37] a indiqué que les raies superficielles gênaient la diffusion de l'hydrogène car elles activent la formation d'hydrogène moléculaire; pour une épaisseur donnée, la quantité d'hydrogène diffusé serait donc plus grande lorsque le ruban est bien poli. Nous effectuons actuellement des expériences destinées à nous apporter plus de précision sur le rôle de l'hydrogène.

Tous les ferro-nickels à texture magnétique macroscopique que nous avons étudiés obéissent aux lois de Rayleigh, car la perméabilité d'amplitude commence par varier linéairement avec le champ magnétique. Cependant, on ne peut, en alternatif, limiter le domaine de Rayleigh par rapport au champ coercitif; on doit plutôt le limiter par rapport à l'accroissement de la perméabilité qui détermine les harmoniques dont l'influence ne se manifeste, en général, que dans les champs magnétiques où la perméabilité d'amplitude atteint 10 à 20 pour 100 de la perméabilité initiale. Nous avons constaté cependant que pour certains ferro-nickels à forte texture macroscopique ou ayant des fissures très prononcées comme le permalloy au molybdène brut de laminage, le domaine de Rayleigh est limité par le rapport $\frac{\mu_a}{a}$ qui doit être inférieur à 1,05 et cette limitation n'est pas reliée à l'importance des déplacements irréversibles des parois de séparation des domaines élémentaires.

Nos études de texture magnétique macroscopique dans le domaine de Rayleigh n'ont pu être étendues aux alliages de ferro-silicium, analogues à ceux de Pawleck [20] et Sixtus [21]. Cela vient de ce que les échantillons que nous avons eus à notre disposition, aussi bien d'hypersil que ceux laminés à chaud ou traités dans l'hydrogène, présentent une forte variation de l'aimantation avec le temps, accompagnée d'une nette courbure de la perméabilité d'amplitude en fonction du champ magnétique. Cependant, l'influence des impuretés, notamment de l'azote et du carbone, sur la perméabilité d'un ferro-silicium à 3 pour 100 de Si traité dans l'hydrogène à 1350° [20] et le rôle de la diffusion de l'hydrogène permettent de penser que ces ferromagnétiques à haute perméabilité présentent également une texture liée à l'hétérogénéité de la répartition des atomes de carbone et d'azote. La courbure de la perméabilité qu'ils présentent en fonction du champ serait donc à la fois due à une hétérogénéité macroscopique et à un traînage réel de diffusion [38]; ce dernier peut cependant être éliminé en relevant la courbe perméabilité en fonction du champ avant que l'aimantation n'ait été influencée par le facteur temps et les résultats de A. Marais, décrits par ailleurs [39], montrent que les mesures aux points alternatifs permettent de se placer dans de telles conditions.

Après l'analyse de ces quelques travaux choisis parmi les nombreuses recherches effectuées depuis dix ans dans le domaine des champs très faibles, nous pouvons donc conclure que les lois de Rayleigh semblent toujours valables. Leur interprétation n'est plus basée uniquement sur des modèles fictifs, mais sur une théorie des déplacements des parois susceptible de vérifications expérimentales et de perfectionnements. Les écarts et les limitations des lois de Rayleigh dans les champs alternatifs semblent s'expliquer par l'apparition, dans le processus d'aimantation, de facteurs perturbateurs bien définis comme le temps, la structure ou la forme des ferromagnétiques, lesquels introduisent une variation non linéaire entre le champ magnétique appliqué et celui qui, existant en leur absence obéirait aux lois de Rayleigh.

Les perfectionnements apportés aux mesures relatives aux ferromagnétiques dans les champs alternatifs, les nouvelles théories du traînage magnétique, la possibilité de séparer ce dernier du traînage apparent permettent de fixer quantitativement le domaine de Rayleigh.

Demande de M. Lliboutry. — M. Epelboin a-t-il des résultats sur le domaine de validité des lois de Rayleigh en fonction de l'amplitude des cycles et à une fréquence donnée ? Les expériences initiales

de Rayleigh avaient trait à des champs inférieurs au 1/20e du champ coercitif et il me semble que l'on a considérablement étendu le domaine d'application de ces lois.

Réponse de M. Epelboin. — Oui, un exemple est d'ailleurs donné dans la figure 4 de mon rapport où une division correspond à 16 mOe (cf. *R. G. E.*, 1946, 55, 271, fig. 10). L'emploi de rubans très minces et de ponts H. F. a permis d'étendre jusqu'à des fréquences de 3 MHz l'étude de la validité des lois de Rayleigh, dans le cas de certains ferronickels. D'une manière générale, on retrouve, en haute fréquence, les mêmes considérations qu'en B.F. sur le domaine de validité des lois de Rayleigh, qui a été étendu, souvent à tort, jusqu'aux amplitudes de l'ordre de 1/5e du champ coercitif.

Remarque de M. Goldschmidt. — Les essais de M. Epelboin sont très intéressants et doivent être poursuivis. J'attire ici l'attention sur une publication que j'ai faite en 1932 et qui donne des résultats semblables à ceux que mentionne M. Epelboin (*Z. f. techn. Physik*, 1932, **11**). L'hétérogénéité des matériaux magnétiques explique certainement des bizarreries observées.

Remarque de M. Snoëk. — Une longue expérience sur les ferrites a appris que les lois de Rayleigh sont suivies d'une manière satisfaisante par les ferrites homogènes, mais pas du tout par les ferrites inhomogènes.

Réponse de M. Epelboin. — En effet, M. Goldschmidt a été l'un des premiers à étudier la structure hétérogène des ferromagnétiques et le traînage magnétique. Cependant, nous avons pu prouver l'existence de la texture magnétique, grâce à l'utilisation du polissage électrolytique et à l'adaptation de la méthode de calcul de V. Arkadiev aux substances hétérogènes. Nos résultats ont d'ailleurs été appliqués à la réalisation de selfs travaillant en impulsion et les rubans de 10 μ d'épaisseur amincis électrolytiquement donnent les mêmes ou même de meilleurs résultats que ceux de 3 μ obtenus par laminage.

D'autre part, nous n'avons pas étudié les ferrites dans notre laboratoire, car les procédés applicables aux ferromagnétiques métalliques ne permettent pas d'étudier la répartition des propriétés magnétiques en chaque point de ces dernières. Le mécanisme de commutation en H. F. semble également différent de celui de nos rubans très minces car, jusqu'aux fréquences de 15 MHz, la perméabilité initiale réelle de ceux-ci ne présente pas de dispersion notable.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] Lord Rayleigh. — *Phil. Mag.*, 1887, **23**, 223.
[2] Becker R. et Döring W. — Ferromagnetismus, Berlin, 1939, 440 pages.
[3] Preisach F. — *Z. Physik*, 1935, **94**, 277.
[4] Kondorsky E. — Problèmes de ferromagnétisme et de magnétodynamique, Moscou 1946, p. 97.
[5] Popzev N. — *Bull. Acad. Sc. U. R. S. S.*, 1947, **11**, 562.
[6] Néel L. — *Cahiers de Physique*, 1942, n° **12**, 1.
[7] Kahan T. — *Ann. Physique*, 1938, **9**, 105.
[8] Néel L. et Glinski G. — *Cahiers de Physique*, 1942, **11**, 73.
[9] Néel L. — *Cahiers de Physique*, 1943, n° **14**, 69.
[10] Vonsovski S. et Chour Y. — Ferromagnetisme, Moscou, 1948, 816 pages.
[11] Procopiu S. — *C. R. Acad. Sc.*, Roumanie, 1943-1945, **7**, 43.
[12] Akoulov N., Galkina O. et Ivanovski V. — *C. R. Acad. Sc., U. R. S. S.*, 1949, **68**, 833.
[13] Jordan H. — *E. N. T.*, 1924, **1**, 7.
[14] Néel L. — *Ann. Géophys.*, 1949, **5**, 99.
[15] Néel L. — *J. Phys. Rad.*, 1950, **11**, 49.
[16] Legg W. — *Bell. Syst. tech. J.*, 1936, **15**, 39.
[17] Jordan H. — *Z. Tech. Physik*, 1930, **11**, 2.
[18] Kissling G. et Ludl O. — *E. T. Z.*, 1942, **63**, 413.
[19] Kornetzki E. — *E. N. T.*, 1943, **10**, 10.
[20] Pawlek F. — *Arch. f. Eisenhüttenwesen*, 1942-1943, **16** 363.
[21] Sixtus K. — *Z. Physik*, 1943, **121**, 100.
[22] Epelboin I. — *Rev. gén. Elec.*, 1946, **55**, 271 et 310.
[23] Wilde A. et Bosse G. — *Frequenz*, 1948, **2**, 214.
[24] Feldtkeller R. — *Z. Physik*, 1948, **124**, 528.
[25] Epelboin I. — *Onde électrique*, 1948, **28**, 322 et 444.
[26] Arkadiev V. — Phénomènes électromagnétiques dans les métaux, Moscou 1936, **2**.
[27] Arkadiev V. — Problèmes de ferromagnétisme et magnétodynamique, Moscou, 1946.
[28] Peterson E. et Wrathall L. — *Proc. Inst. Rad. Eng.*, 1936, **24**, 275.
[29] Abadie P. et Epelboin I. — *C. R. Acad. Sc.*, 1948, **226**, 1706.
[30] Epelboin I. et Marais A. — *C. R. Acad. Sc.*, 1949, **228**, 1110.
[31] Polivanov K. — *C. R. Acad. Sc. U. R. S. S.*, **32**, p. 181.
[32] Darmois E., Epelboin I., Amine D. et Chalin C. — *Rev. Métall.*, 1950, **47**, 183.
[33] Wyart J. et Epelboin I. — *C. R. Acad. Sc.*, 1949, **229**, 301; *Rev. Métall.*, 1950, **47**.
[34] Leech P. et Sykes C. — *Phil. Mag.*, 1939, **27**, p. 742.
[35] Epelboin I. et Marais A. — *C. R. Acad. Sc.*, 1949, **229**, 1131.
[36] Darmois E. — Colloque int. Réactions dans l'état solide, Paris, 1948.
[37] Guntherschulze A., Betz H. et Kleinwachter H. — *Z. Physik*, 1939, **111**, 657.
[38] Snoëk J. — New developments in ferromagnetic materials, Elsevier, 1947.
[39] Epelboin I., Marais A. et Dautreppe D. — *C. R. Acad. Sc.*, 1950, **231**, 222.

COLLECTIVE ELECTRON FERROMAGNETISM IN METALS AND ALLOYS

By E. C. STONER,
Professor of Theoretical Physics, University of Leeds (England).

Sommaire. — Plusieurs rapports généraux ayant paru récemment sur les diverses méthodes théoriques pour aborder le problème du ferromagnétisme, on s'occupe ici seulement de la méthode des bandes, comme elle a été développée à Leeds. On a pu étendre les travaux antérieurs sur les propriétés magnétiques des métaux (Stoner, depuis 1933), pour embrasser avec précision les variations à toutes les températures, grâce au calcul des intégrales de Fermi-Dirac (Mc Dougall et Stoner, 1938). Une théorie détaillée du ferromagnétisme s'ensuivit, avec une comparaison préliminaire entre les résultats théoriques et expérimentaux (Stoner, 1938-1939). Plus récemment, Wohlfarth (1949-1950) a donné des comparaisons plus étendues, et aussi des développements ultérieurs de la théorie.

Toute théorie du ferromagnétisme se fonde provisoirement sur des prémisses simplifiées, et il faut contrôler sur chaque point les conclusions par des expériences si l'on veut mieux comprendre ces phénomènes complexes. Ceci demande, de la part du théoricien, une appréciation critique des travaux expérimentaux, et souvent une analyse soigneuse et pénible des résultats. Il faut aussi que l'expérimentateur soit au courant des vues théoriques pour pouvoir établir efficacement le plan de ses expériences et présenter convenablement les résultats.

Les prémisses du traitement fondamental du problème sont que les électrons effectifs (ou les trous) sont dans une bande de forme parabolique, que l'énergie d'échange est proportionnelle au carré de l'aimantation et que la distribution des électrons, qui dépend de la température et du champ magnétique, doit être déterminée par application de la statistique Fermi-Dirac. Les paramètres caractéristiques sont le nombre des électrons effectifs dans la bande (qui ne correspond pas, en général, à un nombre entier de spins par atome, à cause du recouvrement des bandes), l'énergie de Fermi, ε_0, et la valeur de $k\theta'$, mesure de l'énergie d'échange. On peut calculer l'aimantation relative, ζ (rapport du nombre des spins parallèles au nombre total), comme fonction de H et de T pour toute valeur de $\frac{k\theta'}{\varepsilon_0}$. Dans la limite $\frac{\varepsilon_0}{k\theta'} \to 0$, les courbes correspondent à celles qu'on obtient dans la théorie de Weiss. Pour $\frac{k\theta'}{\varepsilon_0} > \frac{2}{3}$ une aimantation spontanée survient au-dessous d'une température $\theta\left(\frac{\theta}{\theta'} < 1\text{, sauf dans la limite classique}\right)$ qui est le point de Curie. La saturation est incomplète même au zéro absolu pour $\frac{k\theta'}{\varepsilon_0} < 0,794$. On donne des courbes d'aimantation spontanée au-dessous de θ et de susceptibilité au-dessus de θ pour une série de valeurs de $\frac{k\theta'}{\varepsilon_0}$.

Pour le nickel, avec à peu près 0,6 trous par atome dans la bande d, on obtient une coordination remarquable des résultats expérimentaux pour la variation de la susceptibilité et de l'aimantation spontanée et aussi pour la chaleur spécifique électronique aux basses et à hautes températures. On ne doit pas s'attendre à un accord complet, parce que les valeurs de $k\theta'$ et de ε_0 ne sont pas constantes, mais varient avec la température, à cause de la dilatation thermique. Une anomalie apparente, le renversement de la courbure des courbes $\left(\frac{1}{\chi}, T\right)$ à hautes températures, peut s'expliquer par le transfert calculable d'électrons de la bande d à la bande s. Les écarts de la forme théorique des courbes expérimentales pour la variation de l'aimantation spontanée avec la température peuvent être attribués provisoirement à ce que l'énergie d'échange n'est pas strictement proportionnelle au carré de l'aimantation,

Par un développement naturel de la théorie, on peut traiter, d'une manière semblable, un grand nombre d'alliages du nickel, et l'accord avec les expériences est satisfaisant. Pour de grands domaines de composition de plusieurs alliages, la saturation au zéro absolu est incomplète, ce qui arrive aussi, presque certainement, pour le fer. Pour le fer et le cobalt, pourtant, l'approximation d'une bande parabolique ne peut pas être bonne. On est en train de faire une analyse des effets des diverses formes de bandes.

On donne une brève indication des travaux en cours sur des problèmes plus fondamentaux relatifs aux énergies d'échange et de corrélation, sur l'effet magnétocalorique dans les champs forts et sur les propriétés électriques des métaux ferromagnétiques et autres métaux.

1. Introduction. — Although it has been suggested that participants in this conference should survey generally the present position in the field on which they are reporting, it would serve no useful purpose for me to cover more hurriedly precisely the same ground as do the recent comprehensive and general reviews of the theory of ferromagnetism by Van Vleck [1945, *see* also 1947, 1949] and by myself [Stoner, 1948]. Further, one aspect of the subject will be presented by Van Vleck himself with far more authority than I could claim. There are two main approaches to the theoretical interpretation of the fundamental phenomena of ferromagnetism, one deriving from the Heitler-London treatment of molecules, starting from atomic wave functions, the other deriving from the electron energy band treatment of metals, which has a close analogy with the Hund-Mulliken treatment of molecules, using molecular orbitals. It is the second approach with which I shall deal, and in particular with the theoretical work at Leeds on what I have ventured to call «collective electron ferromagnetism».

The general outlook underlying the Leeds work is outlined in paragraph 2, but it is appropriate to indicate first, very briefly, the historical course of development. In an early paper [Stoner, 1933] it was shown that with the band treatment a satisfying qualitative explanation could at once be given of the occurrence of non-integral magneton values for the saturation moments per atom in the ferromagnetic metals, and of the variation with composition of the mean moment per atom in certain ferromagnetic alloys. The original tentative interpretation could be made more definite only in the light of later work on the energy band structure. A precise calculation of the forms of the energy bands in ferromagnetic metals presents very great difficulties, but it is fairly certain that in nickel a narrow d band, approximately parabolic at its upper end, is overlapped by a much wider s band (see *fig.* 1 below). This was shown semi-quantitatively by Slater [1936 *a*] on the basis of calculations for copper by Krutter [1935], so confirming an earlier brilliant suggestion by Mott [1935]. Rather loosely, the ferromagnetic properties may be attributed to the " holes " in the d band, approximately 0.6 per atom. The theoretical treatment, of a collective electron type, by Slater [1936 *a*, *b*] of the ferromagnetism of nickel, embodied all the essential ideas, but the methods of calculation were such that the results obtained were presented only as very rough approximations.

In the meantime, applications of Fermi-Dirac statistics had been made to free electron susceptibility, both dia-and paramagnetic [Stoner, 1935], free electron specific heat [1936 *a*], and spin paramagnetism [1936 *b*], and to the interrelation in metals between electronic specific heat and spin paramagnetism, both with and without exchange interaction [1936 *c*]. This led naturally to a consideration of ferromagnetism, but it was soon found that rough interpolation between the values given for the relevant Fermi-Dirac integrals by the " high " and " low temperature " series expressions as used in this earlier work, could not give sufficiently precise or reliable values for the intermediate temperature range which is of central physical interest. Comprehensive evaluations of the required Fermi-Dirac functions for the whole temperature range were therefore made [Mc Dougall and Stoner, 1938]; and I should like to state that the preparation of these standard tables would hardly have been undertaken, and would certainly not have been carried out with such completeness, without the collaboration of my colleague Dr J. Mc Dougall. These tables are basic to the quantitative theoretical treatment of the properties of electronic assemblies whether in metals or in stars [e. g. Stoner, 1938 *a*, *b*, 1939 *a*] and in particular are essential to a satisfactory treatment of collective electron ferromagnetism. This subject was treated in two papers [Stoner, 1938 *c*, 1939 *b*] shortly before the War, the first dealing with the temperature variation of intrinsic magnetization below and above the Curie point, the second with the associated energy and specific heat. Except for a short paper on the paramagnetic magneton numbers of the ferromagnetic metals [Stoner, 1938 *d*], however, no detailed comparison with experiment was made.

Work of this kind, like so much of immensely higher value, of necessity stops in the face of the immediate imperatives of total war, and it has not been easy, in the precarious aftermath, to pick up the threads again. But there is now, once more, for how long none can say, a little opportunity and a little time for a university scientist to pursue knowledge and understanding freely and as best he can within his powers; not indifferently to menacing conflicts, not irresponsibly, ready to do all that his opportunities allow towards bringing about a saner world, but conscious that this scientific search, despite its limitations in scope, is yet a thing of value in intself, and not simply a means to a desirable or undesirable material end.

My own active research interests in magnetism have extended to the behaviour of ferromagnetics in low and moderate fields, and problems connected with domain structure and with magneto-thermal effects have occupied much of my available time. I have, however, been fortunate in having as a research student, and later, until very recently, as a research assistant, Dr E. P. Wohlfarth, who, under my initial guidance, has continued the work on collective electron ferromagnetism. Most of what I have to say in this report is based on my own earlier papers [1938 *c*, *d*, 1939 *b*], and on the

very recent papers of Wohlfarth [1949-1950]. I do not propose to enter into the technical details of the work, which are readily available to those who wish to study them, but I want rather to indicate the underlying outlook and principles, and then to discuss very briefly the relation between the consequences of the theoretical treatment and the experimental results, so far as this has been examined.

2. **General outlook.** — The status of the collective electron treatment as a " theory " of ferromagnetism is so liable to misunderstanding that I am following the unusual course of describing, in this section, the general outlook underlying the Leeds work.

Theoretical. — The theoretical problem of ferromagnetism might perhaps be stated somewhat as follows, with reference to nickel purely for definiteness in exemplification : on the basis of the wide theoretical scheme of quantum mechanics, whose validity, over the relevant range, must be accepted as established, and given a fairly complete and precise knowledge of the structure and properties of free nickel atoms, it is to be shown that the lowest energy state of an aggregate of such atoms is one in which they form a crystal, of a certain type (face-centred cubic) and lattice dimensions, and whose properties vary with temperature in a specific way; in particular, that these crystals are spontaneously magnetized at absolute zero to a degree corresponding to approximately (but not exactly) 0.6 Bohr magnetons per atom; that the spontaneous magnetization decreases in a definite way with temperature to zero at the Curie point; that above the Curie point, the aggregate is paramagnetic, the susceptibility varying in a particular way with temperature; and that there are thermal and other characteristics intimately connected with the magnetic characteristics. It would no doubt be possible, with an adequate supply of dots, to set up equations whose solutions, it might be stated, would give everything that was sought. Such a procedure would, however, be completely unrevealing and indeed useless; it is only necessary to consider the immense difficulty of obtaining a rigorous solution of the hydrogen molecule problem to realise that the problem of ferromagnetism, attacked in this way, would be completely intractable.

The problem must be enormously delimited. It may be taken as given that nickel atoms form a crystal of known lattice spacing and that it is a metal, so that what is known generally about the electronic structure of metals may be taken as a basis. No exact calculation of the electronic band structure in nickel has been made, even if it could be made, and the simplest assumption consistent with available knowledge may be adopted. The interaction energy with which ferromagnetism is associated is only a small part of the total, and is unlikely to be of importance in determining the band structure itself. The " ferromagnetic interaction " may, moreover, be represented by a " molecular field ". The manner in which this originates as a result of exchange interaction is known in a general way, but rigorous calculations of the dependence on magnetization present formidable difficulties. It is reasonable to make the tentative assumption that the associated energy is proportional to the square of the magnetization, and to examine the consequences to which this leads. Further, it must be assumed that the distribution of electrons among available states, dependent on temperature, molecular field, and applied field, is determined by Fermi-Dirac statistics. Finally, it may be assumed, in accordance with the experimental evidence on the gyromagnetic effect, that orbital moment plays a minor part in connection with the primary effects, the important part it may play in various secondary effects (e. g. magnetocrystalline anisotropy) being left for subsequent, or at least separate, consideration.

The collective electron treatment of ferromagnetism, when a parabolic form is assumed for the relevant electron band, as in the basic calculations, may be regarded formally as a replacement, in the simplest molecular field treatment adapted to electron spins as carriers of the magnetic moment, of Maxwell-Boltzmann by Fermi-Dirac statistics. This greatly complicates the calculations, and, indeed, it has been suggested that the elaboration on the statistical side is disproportionate, in view of the over-simplification of the physical situation in other premises of the treatment. This, however, is completely to misunderstand the position. It is just because the consequences of a rigorous treatment of the " distributional " side of the problem are in detail so complex and often unexpected (although only one additional parameter, the band width, is introduced) that it is essential to keep all other premises as simple as possible, so that the logical interconnection between premises and consequences shall be clear.

It turns out that the theoretical scheme, in its simplest form, gives a wide coordination of both the magnetic and the associated thermal properties of metallic ferromagnetics. Exact agreement with experiment (that is for both these sets of properties over the entire temperature range) is, indeed, not attained; nor should it be, for it is known thet the premises are an oversimplification. The character of the agreement or disagreement may, however, give a valuable guide as to the direction in which theoretical effort may be concentrated in the search for fuller elucidation. Without such guidance, in view of the complexity of the total problem, the most intensive theoretical efforts and computational labour may well be largely in vain.

Experimental. — The aim of theoretical physics is to coordinate experimental results, and in so doing, to " predict " others which might be obtained under prescribable conditions. On the experimental side, in the field of immediate interest, although there are many important gaps, there is a wealth of reliable experimental information, provided, in a large degree, by the brilliant series of investigations carried out between the wars at Strasbourg, under the inspiration of Pierre Weiss, whose name will be honoured as long as there are men who are interested in magnetism.

Comparison of the results of a " theory " with experiment is by no means so trivial or routine a task as is sometimes supposed. In connection with collective electron ferromagnetism, it would be desirable to have measurements of the susceptibility over a wide temperature range above the Curie point, of the magnetization at a series of high fields at suitably spaced temperatures between the Curie point and absolute zero, and of the specific heat over the entire temperature range for pure ferromagnetic metals and for many alloys. Where extensive results are available, they are often due to a number of different investigators who have made measurements over different temperature ranges using the diverse techniques which are appropriate. Nominally similar materials may differ significantly in purity, and with alloys the composition, and, hardly less important, the degree of homogeneity, may be uncertain. Unsuspected secondary effects may invalidate the results, and there are always the inevitable " experimental errors " of many kinds. Again, experimental results may be presented, often unavoidably, in a form far from convenient for comparison with theory. Essential information may be unrecorded, observations may be presented for only a few arbitrarily chosen and badly spaced temperatures, or the results may be " economically " presented in terms of one or two values derived on the basis of some imperfect theory. If, for example, interest is centred on the non-linearity of the relation between $\frac{1}{\chi}$ and T above the Curie point, it is baffling to be given only a Bohr magneton value, p_B, corresponding to the slope of the " best " straight line that can be drawn through unrecorded experimental points over an arbitrarily chosen temperature range.

The intercomparison of experimental results, their critical assessment and their reduction to a convenient form calls for care and patience and an ability to appreciate both experiment and theory of a kind which tends to become atrophied when physicists confine themselves too narrowly to imaginarily closed domains proper to the experimentalist and to the theorist. Experimental results must not always be taken at their face value, but where there is unambiguous disagreement between experiment and theory, it is experiment which is right, for it is the experimental results which are to be explained by the theory. The theory, however, is not necessarily wrong. The disagreement may be due to the sometimes enforced oversimplification of the premises of a manageable deductive argument. It is suggested that this is the position with respect to the collective electron treatment of ferromagnetism. Once the general applicability is established, as it has been, genuine disagreement between theory and experiment becomes much more interesting and exciting than agreement, for it is just this which is the challenge to the discovery of, and the invention of a method of treating, important factors which may have been insufficiently appreciated or entirely overlooked.

3. Statement of premises. — In this section the premises of the basic treatment [Stoner, 1938 *c*] are stated as simply as possible, with a few brief comments.

(i) The system under consideration is a set of N electrons in a partially filled electronic energy band in which the energy density of states is given by

$$\frac{d\nu}{d\varepsilon} = \frac{3}{4}\left(\frac{N}{\varepsilon_0^{\frac{3}{2}}}\right)\varepsilon^{\frac{1}{2}}, \qquad (3.1)$$

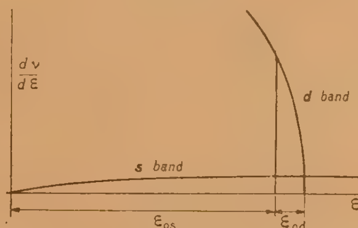


Fig. 1. — Diagrammatic representation of band structure of nickel near the Fermi limit.

where ε_0 is the maximum electron energy when the electrons are in balanced pairs in the lowest energy states. Alternatively, N may be the number of " holes " in a band [*cf.* Stoner, 1936 *c*], the energy then being measured from the top of the band. The number N corresponds to q electrons (or holes) per atom, and q is not necessarily integral. This can arise from band overlap. In nickel the value of q is approximately 0.6, this corresponding to the number of holes in the d band, as illustrated in figure 1.

The electrons are not to be thought of as " free "; the wave functions may be very complicated, incorporating, for example, some " d-like " characteristics. That the band is parabolic, as for free electrons, is a simplifying assumption (which, for nickel at least, in the relevant region, has some

justification); but the value of ε_0 (or, correspondingly, of the effective mass of the electrons, or holes) may be widely different from that for free electrons.

(ii) Exchange interaction gives rise to a term in the energy expression proportional to the square of the magnetization, so that the energy of an electron with spin antiparallel and parallel to the magnetization may be written

$$\varepsilon_1 = \pm k\theta'\zeta, \qquad (3.2)$$

where ζ is the relative magnetization $\left(\text{i. e. } \frac{M}{N\mu_B}\right.$ where M is the magnetic moment of the aggregate of N electrons$\left.\right)$, and θ' is a parameter with the dimensions of temperature, and which with the simple " classical " treatment would correspond to the Curie temperature. The equation (3.2) is equivalent to the first approximation given by most treatments of the exchange interaction problem. Reference is made later (§ 5) to the deficiencies of this approximation.

(iii) The distribution of electrons in the band as dependent on the temperature, molecular field, and applied field, H, is to be determined by application of Fermi-Dirac statistics.

This completes the statement of the premises. It follows from (iii) that the expression for the energy distribution of electrons in the band may be put in the form

$$\frac{dN}{d\varepsilon} = \frac{\frac{d\nu}{d\varepsilon}}{\exp\left\{\frac{\varepsilon+\varepsilon'}{kT} - \eta\right\} + 1}, \qquad (3.3)$$

where ε is taken to include the whole of the electronic energy except that dependent on the magnetization [as given by eq. (3.2)] and on the external field. The corresponding terms make up ε'. An implicit equation for the statistical parameter, η, related to the Gibbs free energy per particle, is

$$N = \frac{3}{4}N\left(\frac{kT}{\varepsilon_0}\right)^{\frac{3}{2}}\left\{F_{\frac{1}{2}}(\eta+\beta+\beta') + F_{\frac{1}{2}}(\eta-\beta-\beta')\right\}, \qquad (3.4)$$

in which the two terms give the numbers of electrons with spins parallel and antiparallel to the resultant field; and the corresponding total magnetic moment, M, and relative magnetization, ζ, are given by

$$M = N\mu_B\zeta = \frac{3}{4}N\mu_B\left(\frac{kT}{\varepsilon_0}\right)^{\frac{3}{2}} \times \left\{F_{\frac{1}{2}}(\eta+\beta+\beta') - F_{\frac{1}{2}}(\eta-\beta-\beta')\right\}, \qquad (3.5)$$

where

$$\beta = \frac{k\theta'\zeta}{kT}, \qquad \beta' = \frac{\mu H}{kT},$$

and

$$F_k(\eta) = \int_0^\infty \frac{x^k\,dx}{e^{x-\eta}+1}.$$

The Stoner-Mc Dougall tables of the Fermi-Dirac functions (1938) give $F_{\frac{3}{2}}(\eta)$, $F_{\frac{1}{2}}(\eta)$, and derivatives of $F_{\frac{1}{2}}(\eta)$ for the range -4 to $+20$ (corresponding, in the simple case, to a range of $\frac{kT}{\varepsilon_0}$ from approximately 0.05 to 12); outside the range of the tables the functions are readily evaluated from series.

The equations (3.4) and (3.5) are the basic equations of the treatment. Their " solution ", which in general can only be effected numerically, involves, formally, the elimination of the statistical parameter η. The solutions must finally be expressed in a form convenient for comparison with experiment, that is, essentially, in tables or curves giving the variation of the magnetization with T and H for a sufficient series of values of the interaction and band width energy parameters $k\theta'$ and ε_0. For an account of the manipulation of the equations, reference must be made to the original papers. It must suffice to say that the numerical work, even for the most unfavourable ranges, is reasonably straightforward, and that for some problems (e. g. the variation of susceptibility above the Curie point) the equations reduce to much simpler forms which are dealt with readily. It may be noted that in the limit $\left(\frac{\varepsilon_0}{k\theta'}\right) \to 0$ the equations reduce to those of the simple classical treatment.

It may be useful to include here the expression, corresponding to (3.4) and (3.5), for the total energy, E, which is basic to the treatment of the energetic characteristics,

$$\frac{E}{N\varepsilon_0} = \left(\frac{kT}{\varepsilon_0}\right)\left\{\frac{F_{\frac{3}{2}}(\eta+\beta+\beta') + F_{\frac{3}{2}}(\eta-\beta-\beta')}{F_{\frac{1}{2}}(\eta+\beta+\beta') + F_{\frac{1}{2}}(\eta-\beta-\beta')} - \beta'\zeta - \frac{1}{2}\left(\frac{\theta'}{T}\right)\zeta^2\right\}, \qquad (3.6)$$

and, for completeness, that for the free energy, F,

$$\frac{F}{N\varepsilon_0} = \left(\frac{kT}{\varepsilon_0}\right)\eta - \frac{1}{2}\left(\frac{kT}{\varepsilon_0}\right)^{\frac{5}{2}}\left\{F_{\frac{3}{2}}(\eta+\beta+\beta') + F_{\frac{3}{2}}(\eta-\beta-\beta')\right\} + \frac{1}{2}\left(\frac{k\theta'}{\varepsilon_0}\right)\zeta^2. \qquad (3.7)$$

In the absence of exchange interaction and of an external field, these expressions reduce to the much simpler " standard " forms for the thermodynamic functions with Fermi-Dirac statistics, which have been treated in detail [Stoner, 1939 *a*].

4. General character of the results of the theoretical treatment. — Reasonably complete

numerical results have been obtained for the variation with temperature of the magnetic properties of the " idealized ferromagnetic ", as described above, for a series of values of the specifying parameters $k\theta'$ and ε_0; results for the variation of the electronic energy and specific heat are less detailed, but sufficiently representative. It is to be understood that the basic calculations apply to N electrons or holes (q per atom) in a single band of standard (parabolic) form. No account is taken of the possibility of a temperature variation of $k\theta'$ and ε_0. This almost certainly occurs in actual ferromagnetics, with effects which are by no means negligible, as a concomitant of thermal expansion. Another important effect, the " transfer " effect, has been taken into account in more refined calculations in special cases, as mentioned below.

The results have been presented in the various papers in the form of numerical tables, with a degree of accuracy more than adequate as a basis for a comparison of theory with experiment, but which is essential if various interesting points are to be brought out clearly. It will be sufficient here to indicate the general character of the results by diagrams, with a few short comments. It should be noted that it is usually appropriate to plot suitably reduced quantities, so that each curve is a " corresponding state " curve (analagous to the curve obtained in the Debye theory of specific heat, by plotting against $\frac{T}{\theta_d}$ rather than against T).

Magnetic characteristics. — A basic relation is that between $\frac{1}{\chi}$ and T for electron spin paramagnetism with zero exchange interaction. This is shown, in reduced form, in figure 2, curve 1, the corresponding " classical curve " being the straight-line 1′. The Fermi-Dirac curve approaches the classical straight line asymptotically. Writing $\varepsilon_0 = k\theta_F$, the value of θ_F would be of the order of 10^4 for strictly free electrons; for the holes in a d band it may be of the order 10^3. The limit $\varepsilon_0 \to 0$ corresponds to classical statistics.

The effect of positive exchange interaction is to lower the reduced inverse susceptibility curve by $\frac{k\theta'}{\varepsilon_0}$. If the lowered curve cuts the T axis, the point of intersection corresponds to the Curie temperature, θ. The continuation of the susceptibility curves below θ has no physical significance, as spontaneous magnetization sets in at this temperature and increases as the temperature decreases. The Curie temperature θ is always less than θ' (except in the classical limit), and a positive exchange interaction does not necessarily give rise to ferromagnetism. A necessary condition for ferromagnetism (i. e. the occurrence of spontaneous magnetization) is

$$\frac{k\theta}{\varepsilon_0} > \frac{2}{3} = 0.6667. \qquad (4.1)$$

It may also be shown that a condition for complete parallelism of the spins in the spontaneously magnetized state at absolute zero is

$$\frac{k\theta}{\varepsilon_0} \geq 2^{-\frac{1}{3}} = 0.7937. \qquad (4.2)$$

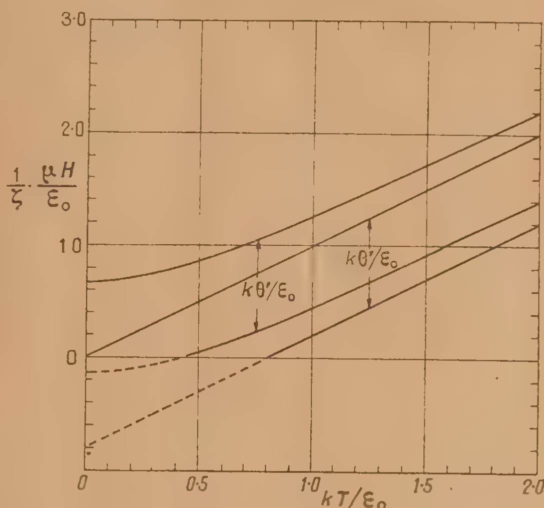


Fig. 2. — Relation between reduced inverse susceptibility and reduced temperature.

1, 1′, Fermi-Dirac and classical curves for electron spin paramagnetism, without exchange interaction; 2, 2′, corresponding curves with positive exchange interaction, drawn for $\frac{k\theta'}{\varepsilon_0} = 2^{-\frac{1}{3}}$.

In the intermediate range the relative spontaneous magnetization at 0° K is less than unity. Symbolically

$$0 < \zeta_0 < 1 \quad \text{for} \quad \frac{2}{3} < \frac{k\theta'}{\varepsilon_0} < 2^{-\frac{1}{3}}. \qquad (4.3)$$

(*see* also *fig.* 5). The numerical values in (4.1) and (4.2) depend, of course, on the particular form of band assumed, but the possibility of incomplete saturation at absolute zero for a certain range of values of the exchange interaction energy is not peculiar to this form.

The variation of spontaneous magnetization below, and of the inverse susceptibility above the Curie point, θ, is shown in figure 3. The relation between $\frac{k\theta'}{\varepsilon_0}$ and $\frac{k\theta}{\varepsilon_0}$, it may be noted, is precisely the same as that given by curve 1 in figure 2 (the

vertical and horizontal scales are to be re-labelled $\frac{k\theta'}{\varepsilon_0}$ and $\frac{k\theta}{\varepsilon_0}$ respectively).

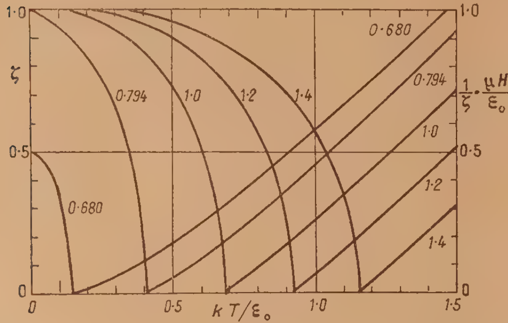


Fig. 3. — Spontaneous magnetization below (falling curves, scale on left) and inverse of susceptibility above (rising curves, scale on right) the Curie point as functions of $\frac{kT}{\varepsilon_0}$. (Stoner, 1938 *c.*)

The reduced curves of figure 3 (and the numerical results from which they are drawn) are those most directly obtainable from the computations, but they do not bring out clearly the essential differences in form for different values of $\frac{k\theta'}{\varepsilon_0}$, nor are they convenient for comparison with experiment. A more illuminating representation is that shown in figure 4,

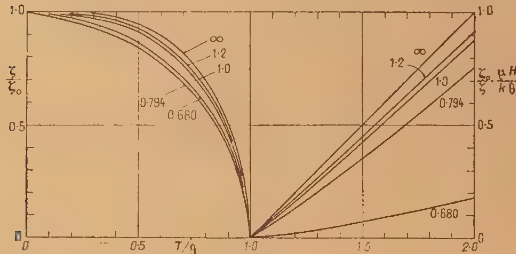


Fig. 4. — Reduced magnetization below, and reduced inverse susceptibility above the Curie point as functions of $\frac{T}{\theta}$. The numbers on the curves give the values of $\frac{k\theta'}{\varepsilon_0}$. The limiting curves labelled ∞ correspond to the use of classical statistics. (Stoner, 1938 *c.*)

in which the reduced quantities plotted are related to the experimentally observable specific magnetization, σ (with the value σ_0 at absolute zero), and the mass susceptibility, χ, by

$$\frac{\zeta}{\zeta_0} = \frac{\sigma}{\sigma_0}, \qquad \frac{\zeta_0}{\zeta}\,\frac{\mu_B H}{k\theta} = \frac{\mu_B \sigma_0}{k\theta}\,\frac{1}{\chi}. \tag{4.4}$$

The spontaneous magnetization curves (on the left in figure 4) plotted against $\frac{T}{\theta}$, are always lower with Fermi-Dirac statistics than the limiting curve (labelled ∞) with Maxwell-Boltzmann statistics. The variation with $\frac{k\theta'}{\varepsilon_0}$ is regular, but not monotonic. The lowest curve is that for the value of $\frac{k\theta'}{\varepsilon_0}$

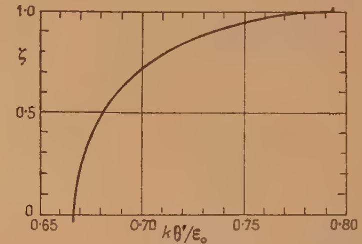


Fig. 5. — ζ_0 as a function of $\frac{k\theta'}{\varepsilon_0}$. (Stoner, 1938 *c.*)

for which complete parallelism of the electron spins is just attained at absolute zero. The inverse susceptibility curves are also lower (i. e. the corresponding susceptibilities are higher) than the limiting classical curve. The differences between these curves is not very great for the higher values of $\frac{k\theta'}{\varepsilon_0}$,

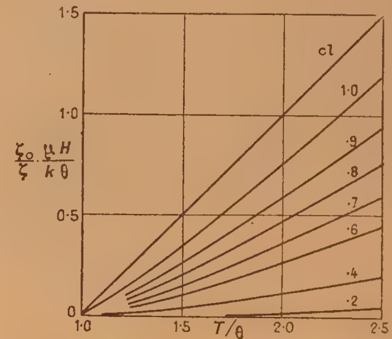


Fig. 6. — Reduced inverse susceptibility curves for a single band. Values of ζ_0 are given on the curves. The curve for $\zeta_0 = 1$ is that for $\frac{k\theta'}{\varepsilon_0} = 2^{-\frac{1}{3}}$. For values of $\frac{k\theta'}{\varepsilon_0}$ greater than this, the curves lie between the $\zeta_0 = 1$ curve, and the limiting curve, cl, corresponding to classical statistics. (After Wohlfarth, 1949 *a.*)

but becomes much more marked in the range of $\frac{k\theta'}{\varepsilon_0}$ values [*see* (4.1) to (4.3)] for which the relative magnetization at absolute zero, ζ_0, is less than unity. The variation of ζ_0 with $\frac{k\theta'}{\varepsilon_0}$ is shown in

figure 5, and the reduced inverse susceptibility curves for $\frac{k\theta'}{\varepsilon_0}$ corresponding to suitably spaced values of ζ_0 in figure 6. These curves (or the more complete set of numerical values corresponding to them) are of great value in the analysis of experimental results.

Associated thermal characteristics. — The variation of electronic energy and specific heat for electrons in a band of standard form when spontaneous magnetization does not occur (i. e. for a non-ferromagnetic metal) is shown in figure 7.

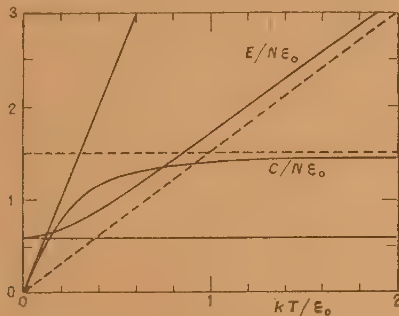


Fig. 7. — Variation with temperature of electronic energy and specific heat.

E, *C*, energy and specific heat for *N* electrons. ε_0, maximum electron energy (band width) at absolute zero. *k*, Boltzmann constant. The full straight lines are tangents at $\frac{kT}{\varepsilon_0} = 0$, and the broken lines the asymptotes to the curves. (Stoner, 1938 *b*.)

The limiting value of the electronic specific heat for $\frac{kT}{\varepsilon_0} \to 0$ is given by

$$\frac{C}{Nk} = \frac{\pi^2}{2}\frac{kT}{\varepsilon_0} = 4.934\frac{kT}{\varepsilon_0}. \qquad (4.5)$$

From measurements in the liquid helium range, where the electronic contribution to the total specific heat can be unambiguously separated from the lattice contribution, it is found that the electronic contribution is in fact proportional to the temperature. For some metals (e. g. Cu, Ag) the proportionality factor is in good agreement with that given by (4.5) if ε_0 is calculated on the assumption that the electrons are free; for other metals (e. g. Fe, Ni, Pd, Pt, Ta, Nb) the experimental factor is much higher, indicating that the energy density of states at the top of the Fermi distribution is much greater, or, if the band is of standard form, that the width of the occupied region (or unoccupied region, if holes at the top of a band are involved) is much narrower.

For a ferromagnetic below the Curie temperature, θ, the numbers of spins pointing in opposite directions are unequal; the distributional energy differs from that for a non-ferromagnetic (for the same N and ε_0), and in addition there is the exchange energy proportional to ζ^2 [*cf.* (3.6)]. Above θ, the results illustrated by figure 7, are applicable. The calculation of the variation of electronic energy and specific heat over the temperature range up to θ is troublesome and has been carried through in detail only for $\frac{k\theta'}{\varepsilon_0} = 2^{-\frac{1}{3}}$ (the value for which parallelism of spins is just attained at absolute zero). The results for the specific heat are shown in figure 8.

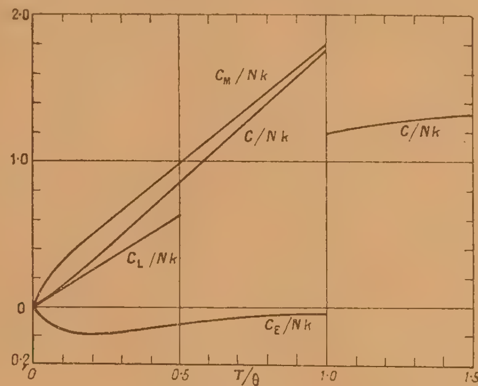


Fig. 8. — Electronic specific heat as a function of $\frac{T}{\theta}$ for $\frac{k\theta'}{\varepsilon_0} = 2^{-\frac{1}{3}} = 0.7937$ $\left(\frac{k\theta}{\varepsilon_0} = 0.4065\right)$. (Stoner, 1939 *b*.)

The electronic specific heat, *C*, may be regarded as made up of a quasi-magnetic part, C_M, associated with the temperature variation of $Nk\theta'\zeta^2$, and a part, C_E, associated with the variation in the energy distribution. The part C_E may in turn be considered as a sum of two parts, C_1 and C_2, the first corresponding to change of temperature with ζ constant, the second to change of ζ with temperature. A rather unexpected general result (*see* Stoner, 1939 *b*, p. 353) is that for all values of $\frac{k\theta}{\varepsilon_0}$, in the low temperature limit $\frac{T}{\theta} \to 0$, the quasi-magnetic contribution, C_M is numerically equal to, but of opposite sign to C_2. Thus the limiting low temperature specific heat is calculable directly from the distribution at absolute zero, and is not dependent on the manner of variation of ζ with temperature. The general result is :

For $\frac{kT}{\varepsilon_0} \to 0$,

$$\frac{C}{Nk} \to \frac{\pi^2}{4}\left\{(1+\zeta_0)^{\frac{1}{3}} + (1-\zeta_0)^{\frac{1}{3}}\right\}\frac{kT}{\varepsilon_0}. \qquad (4.6)$$

For $\zeta_0 = 0$, this reduces to (4.5).
For $\zeta_0 = 1$,

$$\frac{C}{Nk} = \frac{2^{\frac{1}{3}}\pi^2}{4}\frac{kT}{\varepsilon_0} = 3.109\left(\frac{kT}{\varepsilon_0}\right). \quad (4.6\,a)$$

Apart from the complete results for $\frac{k\theta'}{\varepsilon_0} = 2^{-\frac{1}{3}}$, and the limiting low temperature specific heat, given by (4.6), values have been obtained, effectively for the whole range of values of $\frac{k\theta'}{\varepsilon_0}$ $\left(\text{or of } \frac{k\theta}{\varepsilon_0}\right)$, of the change of energy between absolute zero and the Curie point and of the specific heat immediately below θ (and of the component contributions), and of the specific heat immediately above θ, and so of the Curie point discontinuity. The curves showing the variation of these quantities with $\frac{k\theta}{\varepsilon_0}$ have many interesting features, but they will not be discussed here, more particularly because adequate consideration has not yet been given to the analysis of the available experimental results in the light of them. It must suffice to state that although the " classical " values are approached for $\frac{k\theta'}{\varepsilon_0}$ considerably greater than unity, for $\frac{k\theta'}{\varepsilon_0} = 2^{-\frac{1}{3}}$ or less (the relevant range for most actual ferromagnetics), the theoretical values may be widely different from those given by the " classical " treatment, and to a degree offering promise of far more satisfactory agreement with experimental results. As is well known, a strict application of Maxwell-Boltzmann statistics gives results which are completely incompatible with experiment.

In summary, the treatment of ferromagnetism on a collective electron basis, using Fermi-Dirac statistics, leads to a consistent scheme covering all the related electronic properties, thermal as well as magnetic. As compared with the classical treatment an additional parameter is required, the band width, ε_0, but this is not introduced arbitrarily, but is necessitated by the physical situation. The results of the theoretical and computational treatment are broadly consistent with experimental findings, but owing to the simplifications made in the premises, the scheme should not be expected to give complete and exact agreement with experiment. Rather, the scheme provides logically consistent sets of results for a complete family of " idealized " ferromagnetics, by comparison with which the interpretation of the significance of experimental results for actual ferromagnetics may be enormously facilitated.

5. **Applications to metals and alloys.** — 5 (i) *General.* — In the two papers summarized in §§ 3 and 4 (Stoner, 1938 *c*, 1939 *b*) very brief general discussions were given of the then available experimental results on the ferromagnetic elements in relation to the theoretical scheme; and these were supplemented by a somewhat fuller consideration of the susceptibility above the Curie point (1938 *d*). Some of the later experimental results are included in a subsequent review article on ferromagnetism (Stoner, 1948). More detailed consideration was given to nickel and nickel-copper alloys [*see* § 5 (ii)] by Wohlfarth [1949 *a*], who has also discussed (1949 *b*) nickel-cobalt and related alloys [*see* § 5 (iii)] and made a preliminary attack [1949 *c*, *d*, 1950], on some of the underlying quantum mechanical problems [*see* § 5 (iv)].

Until the advent of the collective electron treatment, experimental results had usually been considered with reference to the simple form of the molecular field treatment, as adapted to electron spins as carriers of the magnetic moment. This modified Weiss-Heisenberg treatment, as it may be called, is essentially characterized, on the statistical side, by the use of Maxwell-Boltzmann statistics. It gives, in a simple way, theoretical curves for the variation of spontaneous magnetization below, and of susceptibility above the Curie point, which, as far as their general form is concerned, appear at first to be reasonably consistent with the experimental results. Even leaving aside such matters as the departures from linearity of the relation between $\frac{1}{\chi}$ and T above θ, there are, however, serious quantitative discrepancies. For example, the number of effective spins per atom, q_f, deduced from the ferromagnetic saturation magnetization for $T \to 0$, differs greatly from the value, q_p, deduced from the paramagnetic susceptibility. For Fe, Co and Ni the q_f values are 2.22, 1.71 and 0.60_5 respectively; the q_p values are 3.37, 3.27 and 0.86. While it is not suggested that the q_f and q_p values " should " be identical, no " natural " explanation (i. e. no explanation consistent with the general wider theoretical scheme) was ever given of the very great differences on the basis of the Weiss-Heisenberg treatment. Further, although this treatment could account in an unforced way for the order of magnitude of the " excess " specific heat below, and the sudden decrease in the neighbourhood of the Curie point, it could not account in any way either for the observed excess above the Curie point, or for the electronic specific heat at very low temperatures. It may be added that the quantitative characteristics of the magneto-caloric effect (which imply a decrease of the molecular field coefficient over the range from the Curie point to room temperature by a factor of 10 or more) are in complete disaccord with either an assumed constancy of the molecular field coefficient, N_{W}, or with the modest degree of variation which might be consistent with the quantum mechanical origin of the molecular field [*see* Stoner, 1936 *d*].

The experimental results which are most immediately appropriate for comparison with the collective electron treatment are those for the susceptibility above the Curie point. Very careful measurements have been made on iron, cobalt and nickel by Sucksmith and Pearce (1938) and by Fallot (1944) [*see* also Stoner, 1948]. The results are in good agreement with each other. The $\frac{T}{\theta}$ range covered is from just over 1 to about 1.7 for Fe ($\theta \doteq 1043^\circ$ K), 1.2 for Co ($\theta = 1393$) and 2.4 for Ni ($\theta = 631$). (For iron, values are obtained for the β and δ ranges, or by extrapolation from alloys in which they γ range is suppressed.) For Fe and Co, and for Ni up to about $\frac{T}{\theta} = 1.8$, the reduced curves are similar in form to those shown in figure 6, and fall between the curves for $\zeta_0 = 0.9$ and $\zeta_0 = 1.0$ (i. e. well below the classical limiting curve). The results indicate that the values of $\frac{k\theta'}{\varepsilon_0}$ appropriate to this temperature range are such as correspond to an exchange interaction effect just sufficient to produce complete parallelism of the spins at absolute zero for Ni $\left(\frac{k\theta'}{\varepsilon_0} = 2^{-\frac{1}{3}} = 0.7937,\ \frac{k\theta}{\varepsilon_0} = 0.4065\right)$, and somewhat smaller for Fe and Co (corresponding to ζ_0 values less than 1, but probably not less than 0.9, *see* figure 5). A preliminary coordination of the susceptibility results is thus obtained without the need to invoke any change in the effective number of carriers between the lower and higher temperatures, and one of the major discrepancies between theory and experiment mentioned above (the apparent difference between the q_f and q_p values) is removed. At temperatures above about $\frac{T}{\theta} = 1.8$, however, the $\frac{1}{\chi}$, T curve for nickel becomes concave to the T axis (i. e. the decrease of χ with T is less than that corresponding to the curves of figure 6). This is discussed below [§ 5 (ii)].

In the liquid helium range the electronic specific heat is proportional to the temperature, the proportionality factor usually being denoted by γ. Measurements on iron (Keesom and Kurrelmeyer, 1939), cobalt (Duyckaerts, 1939) and nickel (Keesom and Clark, 1935) give for $\gamma \times 10^4$, 12.0, 12.0 and 17.4 respectively (the specific heat being expressed in cal.deg.$^{-1}$ mole^{-1}). According to the usual theoretical treatment, the value of γ is proportional to the density of states at the top of the Fermi distribution; this can be calculated from a known or assumed energy distribution of states. Using the values of ε_0 derived from the high temperature susceptibility, and assuming a strictly parabolic form for the relevant part of the energy bands (see *fig.* 1), the calculated values of $\gamma \times 10^4$ for Fe, Co and Ni are about 50, 30 and 24 respectively. Since a change in the effective value of ε_0 by perhaps 20 per cent with a temperature change of the order of 1000° is to be expected (*see* § 4) the discrepancy for nickel (of about 40 per cent) is not serious, and may be taken as an indication of only a comparatively slight departure from a parabolic band form. For cobalt, the comparison is not significant owing to the change in lattice structure from hexagonal at the lower to cubic at the higher temperatures. For iron, the difference, by a factor of 4, between the observed value of γ and that " calculated " from the paramagnetic characteristics, suggests that the band deviates widely from a parabolic form. This is consistent with the detailed calculations by Manning [1943] on the energy bands in iron, the curve given having a minimum near the top of the occupied region. The value of γ calculated by Manning is, however, about 3 times smaller than that obtained from experiment.

The fact that a comparison of the band width parameter derived from the high temperature susceptibility and the low temperature specific heat shows fair agreement for nickel and a wide discrepancy for iron supports rather than invalidates the general ideas underlying the theoretical treatment; for it is consistent with other evidence indicating that the simple parabolic band form assumed in the detailed numerical work is a fair approximation for nickel, and a very poor approximation for iron. In view of the wide difference in the band forms, it is remarkable that both the reduced spontaneous magnetization and the susceptibility curves for the two metals should be so similar. The position is perhaps analogous to that in the Debye theory of specific heat, where a simple assumption as to the energy distribution of vibrational states, which is known to be wrong in detail, none the less leads to a reduced specific heat, temperature curve in good general agreement with the experimental results for nearly all metals.

The experimental spontaneous magnetization, temperature curves for iron, cobalt and nickel all lie well above the theoretical curves for any reasonable value of $\frac{k\theta'}{\varepsilon_0}$ (e. g. the curve labelled 0.794 in figure 4), and in fact agree for better (though in detail not well) with the classical curve (labelled ∞ in figure 4). This undoubted discrepancy cannot be attributed primarily to energy band form peculiarities, as the curves for the three metals (though not for alloys) are so similar. It is thought at present, as discussed further below, that the disagreement here is primarily due to the oversimplification in the assumption made [§ 3, premise (ii)] as to the dependence of exchange energy on magnetization.

The more detailed comparative studies which have so far been carried out have been concerned mainly, for obvious reasons, with nickel and its alloys. It is impossible to present this work convincingly in a short space, and reference must be made

to the original papers for details; mention can be made here of only a few salient points.

5 (ii) *Nickel and nickel-copper alloys : the transfer effect.* — In his analysis and discussion of the experimental results for nickel and nickel-copper alloys, Wohlfarth (1949 *a*) introduces a refinement into the collective electron treatment by taking account of what may be called the " transfer " effect. In the original treatment (*cf.* § 3), a single band was considered, and the available electron spins were regarded as fixed in number. Now in nickel, the total number of electrons is just sufficient to fill the *d* band (see *fig.* 1), but, owing to overlap with the *s* band, there is a number of " holes ", N_d, in the *d* band which must be equal to the number of electrons N_s in the *s* band. At absolute zero, the number per atom, sufficiently closely, is 0.6. With increase in temperature, the electrons move to higher energy states, and since the number of available states is limited in the *d* band, and effectively unlimited in the *s* band, the number of electrons in the *s* band increases, and, correspondingly, the number of holes in the *d* band; symbolically, the ratio $\frac{N_d}{N_{od}}$ increases with temperature. The increase is greater the smaller the ratio $\frac{\varepsilon_{os}}{\varepsilon_{od}}$ (see *fig.* 1), denoted by *r*. The results for a single band correspond to $r \to \infty$. Detailed calculations have been made for $r = 10$. (In all this part of the numerical work, the value taken for $\frac{\varepsilon_{od}}{k}$ was 2×10^3 °K, corresponding to $\varepsilon_{od} = 0.17$ eV. The value $r = 10$, which was chosen partly for convenience in the computations, and partly to bring out clearly the effects of transfer, corresponds to a value of $\frac{\varepsilon_{os}}{k}$ (2×10^4 °K) which is of the same order as, but somewhat smaller than, that estimated from the energy band calculations.)

The holes in the *d* band are probably entirely responsible for the strictly ferromagnetic characteristics, and the relative contributions of the *s* band electrons to the paramagnetic susceptibility is small, but not negligible. The effect of transfer is to make the susceptibility increasingly greater, with increasing temperature, than that given by the single band treatment, mainly owing to the increase in the number of holes in the *d* band. This is shown in figure 9, where the calculated reduced inverse susceptibility curves are shown for $r = 10$ and $r \to \infty$. For $r = 10$ the curve becomes concave, rather than slightly convex to the *T* axis, at the higher temperatures, and the excellent agreement with the experimental values can leave little doubt that the main remaining " anomaly " in the experimental results on the temperature variation of the paramagnetic susceptibility can be largely accounted for in terms of the transfer effect.

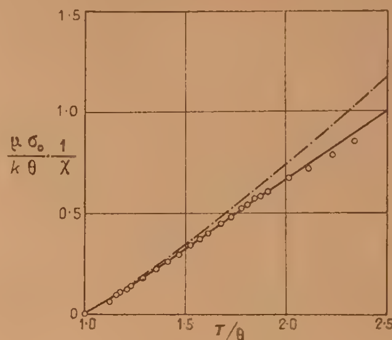


Fig. 9. — Paramagnetic susceptibility of nickel. Experimental points due to Sucksmith and Pearce (1938). Broken curve, calculated by single band treatment ($r \to \infty$). Full curve calculated for overlapping bands (see *fig.* 1) allowing for transfer effect ($r = 10$). (After Wohlfarth, 1949 *a*.)

The experimental results for the Ni-Cu alloys show that both the Curie temperature and the spontaneous magnetization at absolute zero decrease practically linearly with copper concentration to zero at a fractional concentration of 0.6. It is reasonable to make the provisional assumption that the *s* electrons of copper fill up the *d* and *s* bands to a common Fermi limit higher than that in nickel. It is then a simple matter, given the ratio $\frac{\varepsilon_{os}}{\varepsilon_{od}}$ for nickel, to determine the value of $(\varepsilon_{od})_c$ [and of $(\varepsilon_{os})_c$] as a function of the copper concentration *c*. [For example, for $r = 10$, (ε_{od}) becomes zero, i. e. the 0.6 holes in the *d* band are filled, for $c = 0.6922$.] Further, knowing θ, $\frac{k\theta}{\varepsilon_0}$ and hence $\frac{k\theta'}{\varepsilon_0}$ may be determined. The corresponding value of ζ_0 (*fig.* 5), equal to unity for nickel, decreases with increasing *c* at first slowly, and then more rapidly to zero at $c = 0.6$. The values so obtained for ζ_0 may be compared with those derivable from the reduced inverse susceptibility curves for the alloys, as described above for nickel. These curves are similar to those for nickel (*fig.* 9), but of decreasing slope with increasing copper content (*fig.* 10), indicating decreasing values of $\frac{k\theta'}{\varepsilon_0}$ and of ζ_0 (*fig.* 6). The agreement is surprisingly good. For an alloy with $c = 0.352$, for example, the estimated value of ζ_0 by the first method is 0.86, and by the second method approximately 0.87. Although such close numerical agreement is probably fortuitous, the general run of the experimental results is entirely consistent with the theoretical scheme.

Measurements of the specific heat of nickel-

copper alloys in the liquid helium range are of great interest, for it would be expected that the coefficient γ in the electronic term would decrease proportionately to the density of states at the top of the occupied part of the energy band; in particular that the value of $\gamma \times 10^4$ would decrease with the concentration c. of copper from 17.4 for pure nickel [*see* § 5 (i)] to a value comparable with that for copper (1.78) for c equal to, or slightly greater than 0.6. The experimental results of Keesom and Kurrelmeyer (1940) [*see* also Stoner, 1948, p. 93] on four alloys show a somewhat irregular variation of γ with c, but there is no indication of any considerable decrease over the c range from 0 to 0.6. This is quite inexplicable on the simple theoretical treatment. When change in ζ_0 and transfer are taken into account, however, the calculated relative change in γ nowhere exceeds 10 per 100 over the c range from 0 to 0.5, and even for $c = 0.6$, the calculated value is only about 20 per 100 below that for nickel (Wohlfarth, 1949 *a*). Thus a simple refinement of the original theoretical treatment accounts broadly for the most baffling general feature of the experimental results, namely the smallness of the change in γ over the c range from 0 to 0.6, though it does not explain the irregularities in the variation indicated by the values obtained for the four alloys examined.

5 (iii). *Other metals and alloys.* – The available experimental results on the fundamental magnetic properties, both below and above the Curie point, of binary alloys of the ferromagnetic elements are now very extensive. In comparatively recent years much of the earlier work on the ferromagnetic metals and interferromagnetic alloys has been repeated, with improved methods, and a wealth of new knowledge has been gained through the systematic studies of alloys with non-ferromagnetic elements by Sadron, Manders, Marian, Fallot and others [for detailed references, *see* Stoner, 1948].

Many of the results have now been " analysed " in the light of the collective electron treatment; that is to say, the results, usually from diverse sources for the low temperature saturation magnetization, the Curie temperature, and the variation with temperature of the spontaneous magnetization below, and of the susceptibility above the Curie temperature have been brought together, critically examined, and reduced to the form (whether in numerical tables or in graphs) appropriate for comparison with the results of the theoretical treatment for the idealized ferromagnetic. Representative examples of this analysis are given in the papers already mentioned [Stoner, 1939 *d*, Wohlfarth, 1949 *a*] and in a later paper by Wohlfarth [1949 *b*]. The brief statements which can be made here on this work must be in very general terms, and it must be understood that there is no suggestion that the coordination so far obtained for any sets of experimental results is as yet quantitatively complete; each alloy system presents, in detail, its own complex of problems, whose gradual elucidation can be achieved only by much further experimental and theoretical work.

It has been known for some time [*cf.* Stoner, 1933, 1948] that the saturation magnetization of many nickel alloys is consistent with a decrease of mean moment per atom, expressed in Bohr magnetons, with atomic concentration of the solute metal, $\frac{dq_f}{dc}$, closely equal to the number of loosely bound electrons (or the effective valency) of the added atoms. This holds, for example, in the alloys with Cu, Au $\left(\frac{dq_f}{dc} \simeq -1\right)$, Zn (— 2), Al (— 3), Sn (— 4). With the older theoretical treatment, however, no satisfactory interpretation could be given of the experimental $\frac{1}{\chi}$, T curves for these alloys above the Curie point [*cf.* Néel, 1940, p. 128, 133]. When the reduced susceptibility curves are plotted as described above, they are all very similar to those for the Ni-Cu alloys, shown diagrammatically in figure 10.

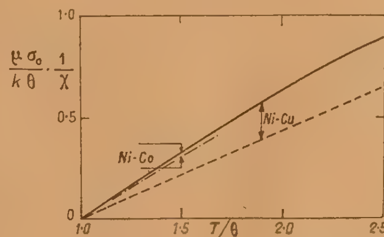


Fig. 10. — Reduced inverse susceptibility curves for Ni-Cu and Ni-Co alloys. With increasing concentration, c, of Cu, the curves change from the full curve (for Ni, i. e. $c = 0$) to the broken curve ($c = 0.476$). The curves for Ni, Co and all the Ni-Co alloys fall in the narrow range shown.

For the elements mentioned the results indicate that the value of $\frac{k\theta'}{\varepsilon_0}$ decreases with increase of concentration, and correspondingly that ζ_0 decreases. To the same extent as for the Ni-Cu alloys, the collective electron treatment provides a satisfactory coordination of the high and low temperature magnetic characteristics. While a similarity in behaviour might be expected for alloys of nickel with the simpler elements (i. e. those in which the atoms have incomplete outer groups of s or p electrons), it is remarkable that it extends also to alloys with some of the transitions elements (in which the atoms have incomplete d groups), including Ti, V and Cr.

For the nickel-cobalt alloys the behaviour is enti-

rely different, in that, for all the alloys, the reduced susceptibility curves almost coincide (see *fig.* 10). In so far as the idealized scheme is applicable, this would indicate that parallelism of the spins associated with the holes in the unfilled *d* band is complete ($\zeta_0 = 1$) or nearly complete ($\zeta_0 > 0.95$) at absolute zero over the whole composition range. For the nickel iron alloys, values of ζ_0 well below 1 are indicated (e. g. $\zeta_0 = 0.8_2$ for the 57.7 per cent alloy), but the change with composition is irregular, and any suggestions as to the detailed interpretation of the results would at present be purely speculative. This last remark applies even more forcibly to the curves for the Ni-Mn alloys.

The available data for the variation of the spontaneous magnetization of alloys are far less complete and reliable than those for the susceptibility, but interesting and certainly significant differences are shown in the reduced curves for the nickel-cobalt alloys on the one hand and the nickel-copper alloys on the other. The experimental results are due to Bloch (1911, 1912) and Alder (1916) respectively.

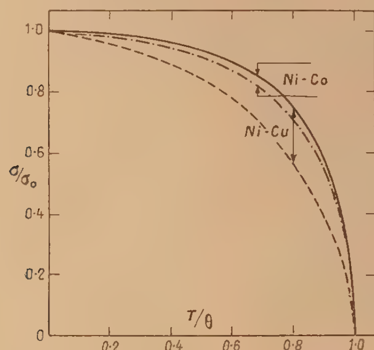


Fig. 11. — Reduced spontaneous magnetization curves for Ni-Cu and Ni-Co alloys. With increasing concentration, *c*, of Cu, the curves change from the full curve (for N i. e. $c = 0$) to the broken curve ($c = 0.281$). The curves for Ni, Co and all the Ni-Co alloys fall in the narrow range shown.

As shown diagrammatically in figure 11, the curves for the whole range of Ni-Co alloys are almost coincident with the curves for the pure metals, which, as already stated [§ 5 (i)], agree roughly with the " classical " theoretical curve. For the Ni-Cu alloys, the curves become less convex with increasing copper content; the curves for alloys with 19.2, 24.1 and 28.1 per 100 copper agree quite closely with the lowest theoretical curve of figure 4 (the curve albelled 0.794).

The change in form of the curves for the Ni-Cu alloys cannot be attributed simply to the decrease in the values of ζ_0; for the theoretical curves for all values of $\frac{k\theta'}{\varepsilon_0}$ corresponding to the range $0 < \zeta_0 < 1$ are nearly coincident, and it is only for impossibly high values of $\frac{k\theta'}{\varepsilon_0}$ that the higher " classical " curve is approached. A possible explanation of the different types of curve for the different alloys is suggested below [§ 5 (iv)].

In the binary alloys of iron, the effect of the solute atoms on the saturation magnetization is very different from that in nickel. With many elements, including Al, Si, V, Cr, Mn, Sn, Au, the initial value of $\frac{dq_f}{dc}$ is approximately — 2.2, the effect being equivalent to that which would be produced by the replacement of iron atoms (of moment 2.2 μ_B) by atoms of zero moment. For the nickel alloys a satisfactory general interpretation of the facts is obtained by supposing that the loosely bound electrons of the added atoms fill up the holes in the *d* band, and consistency demands that a basically similar process should occur in the iron alloys. In nickel, however, all the states in the *d* band for one direction of spin are fully occupied ($\zeta_0 = 1$), and added electrons can enter the band only with the opposite direction of spin. In iron, the evidence indicates that the states in the *d* band are not fully occupied for either direction of spin (i. e. $\zeta_0 < 1$), and added electrons can enter the band in balanced pairs. This tentative explanation of the difference between the nickel and iron alloys [Stoner, 1948, p. 90] seems to be broadly consistent with the experimental results, but it has not yet been developed in detail.

It is appropriate to conclude this section by brief reference to some of the non-ferromagnetic metals. It is an immediate conclusion from the collective electron treatment that a positive exchange interaction does not necessarily give rise to ferromagnetism (see *fig.* 2); with $\frac{k\theta'}{\varepsilon_0}$ positive and below the critical value required to give spontaneous magnetization, i. e. for the range $0 < \frac{k\theta'}{\varepsilon_0} < \frac{2}{3}$, the paramagnetic susceptibility may still be enhanced to a value much greater than can reasonably be accounted for merely in terms of a high density of states at the top of the Fermi distribution. It has been suggested that the magnitude and temperature variation of the susceptibility of many of the transition elements can be qualitatively accounted for in this way [Stoner, 1936 *c*]. More recently a detailed quantitative analysis has been made, from this point of view, of the experimental results for platinum and palladium [Wohlfarth, 1949 *e*]. For palladium, the various experimental results (susceptibility, electronic specific heat, magnetic properties of alloys) are remarkably consistent with those derived theoretically for a band structure similar to that of nickel, with 0.6 holes per atom in the *d* band, and a $\frac{k\theta'}{\varepsilon_0}$ value of about 0.65. For platinum,

the correlation is less complete, but the results correspond qualitatively to a smaller number of holes (0.2 to 0.3) and a smaller, but still positive value of $\frac{k\theta'}{\varepsilon_0}$ (0.4 to 0.6).

5 (iv). *Temperature variation of spontaneous magnetization.* — The discussion of the general theory of exchange effects is outside the scope of this report, but it is proper that brief mention should be made of some recent contributions of Wohlfarth in this field which bear directly on the significance of the analysis of experimental results in the light of the simple form of the collective electron treatment.

In a particular development of the Heisenberg treatment of ferromagnetism, Bloch (1930) obtained a relation for the variation of spontaneous magnetization at low temperatures which may be expressed in the form

$$\frac{\sigma}{\sigma_0} = 1 - \left(\frac{T}{T_0}\right)^{\frac{3}{2}}, \tag{5.1}$$

where T_0 is expressible in terms of the exchange interaction integral. This relation has been widely accepted as an inescapable consequence of a rigorous theoretical treatment which is fully confirmed by experiment. In a discussion of the limitations of Bloch's spin-wave treatment, Wohlfarth [1949 *d*] points out that an essential premise of the treatment is that there is complete parallelism of all the spins at absolute zero (i. e. $\zeta_0 = 1$). Even a small departure from parallelism would make the theoretical method inapplicable, and the indications of the analyses summarized above are that in most actual ferromagnetics the parallelism is incomplete. Even if the premise of complete parallelism were valid, Wohlfarth shows that the relation (5.1) would be a quantitatively satisfactory approximation only for a very restricted temperature range, probably less than 1°. It is true that Fallot's results for iron and nickel are not inconsistent with a $T^{\frac{3}{2}}$ law extending over a fairly wide range, but the value of the Curie temperature which can then be estimated from the experimental T_0 does not agree well with that observed, and the experimental points fit a T^2 law almost as well as a $T^{\frac{3}{2}}$ law. The Bloch relation (5.1) is, in short, a consequence of very special premises, and even then holds only over a very restricted temperature range; it is quite unjustifiable to regard it as generally applicable, or to use it as a basis for estimating values of the exchange integral from experimental results for the temperature variation of the spontaneous magnetization.

It may be noted that with the collective electron treatment, the variation of $1 - \left(\frac{\sigma}{\sigma_0}\right)$ with T at low temperatures depends on the value of $\frac{k\theta'}{\varepsilon_0}$. In the range for which ζ_0 is less than 1, a T^2 law is closely followed; at the critical value for $\zeta_0 = 1$, namely $\frac{k\theta'}{\varepsilon_0} = 2^{-\frac{1}{3}}$, approximately a $T^{\frac{3}{2}}$ law; for higher values, an exponential term, of the form $\exp\left(-\frac{a}{T}\right)$, becomes dominant.

A related, but more general problem arises in connection with the theory of electronic specific heat at low temperatures. The usual treatment gives, for $T \to 0$,

$$C_e \to \gamma T, \tag{5.2}$$

and the coefficient γ is proportional to the density of states at the top of the Fermi distribution. In the derivation of this expression, no account is taken of exchange, or correlation, effects, and it was stated by Bardeen (1936) and Wigner (1938) that their inclusion would lead to very different relations; this has been confirmed by the quantitative treatment of Koppe (1947). The expression derived gives a non-linear variation with T, and at the lower temperatures a value of C_e differing from that given by (5.2) by a large factor. In both respects the " improved " theoretical expression is completely incompatible with experiment, but it is, none the less, very disturbing, for it is clearly quite unjustifiable to ignore these correlation effects. It is suggested by Wohlfarth [1950] that the manner in which they are treated is oversimplified; and he shows that if the Coulomb potential in the relevant exchange integrals is modified by the inclusion of an exponentially decreasing factor to allow for screening, the final expression for the specific heat may be very little different from that given by (5.2). This provides some justification for treating low temperature electronic specific heat on a simple " density of states " basis as a manageable approximation, but at the same time it underlines the need for caution in attaching undue weight to detailed numerical agreement or disagreement between experiment and a simplified theory.

Finally, reference must be made to a preliminary attack on the fundamental theoretical problem of exchange interaction [Wohlfarth, 1949 *c*]. In the collective electron treatment, as quantitatively developed, it is assumed that exchange interaction gives rise to a term in the energy expression proportional to the square of the magnetization [§ 3, premise (ii)]. It is virtually impossible to develop a satisfactory general quantitative treatment of correlation effects, and even for free electrons only rough estimates can be made of the variation with magnetization of terms of the Bloch type corresponding to parallel spins, and of the Wigner type corresponding to anti-parallel spins. From his detailed discussion, however, Wohlfarth concludes that in general the variation of the resultant energy

with ζ^2 will be effectively linear for small values of ζ, but that there will be increasing departure from linearity as ζ approaches unity. As long as ζ is small, therefore, the numerical results of the collective electron treatment should be applicable; in particular they should apply to the paramagnetism above the Curie point. Below the Curie point, in contrast, ζ varies over the wide range from 0 to ζ, or, perhaps more significantly, the intensity, I, of the spontaneous magnetization, corresponding to the density of parallel spins, varies from 0 to I_0. Now for the Ni-Cu alloys with the higher copper concentrations, I_0 (and also in this case ζ_0) is small, and the temperature variation of spontaneous magnetization agrees with the theoretical curves calculated on the assumption that the exchange energy is proportional to ζ^2 (see *fig.* 11). For the ferromagnetic metals, and for the Ni-Co alloys, the range of I is large, and the deviation of the experimental curves from the theoretical ones (see *fig.* 11) can reasonably be attributed to the effect of the higher order terms in the expression for the exchange energy. Alternatively expressed, if the exchange energy should be represented by a series of the form $a\zeta^2 + b\zeta^4 \ldots$, and is forcibly represented by an expression proportional to $k\theta'\zeta^2$ the effective value of $k\theta'$ would decrease with decreasing ζ, i. e. with increasing temperature. The rate of decrease of magnetization with temperature, as shown by the $\frac{\zeta}{\zeta_0}$, $\frac{T}{\theta}$ curves (or the experimental σ, T curves) would thus be initially slower and finally more rapid than that corresponding to the theoretical curves for the idealized ferromagnetic. These considerations seem to provide a reasonable tentative interpretation of the observed forms of the spontaneous magnetization curves, though it must be freely admitted that a fully quantitative explanation, on an atomic theory basis, is very unlikely to be readily attained.

6. **Concluding remarks**. — The collective electron treatment of ferromagnetism provides a consistent set of quantitative relations, derived from simple premises with a clear physical significance, for the electronic properties, thermal as well as magnetic, of a complete family of idealized metallic ferromagnetics and paramagnetics. The general calculations must be made for a particular energy band form, and with a particular form of expression for the dependence of exchange energy on magnetization. Bearing in mind that this necessarily precludes exact numerical agreement between the theoretical results and the experimental results for actual metals and alloys, the degree of quantitative coordination of these experimental results which is attained is very remarkable. Much that was previously obscure may now be said, in a general way, to be understood. Moreover, analysis of the experimental results in the light of the theoretical treatment often provides valuable guidance for further theoretical and experimental investigations. It is my hope that the scheme will be much more widely used in this way, for the survey given here will at least have indicated how many questions there are which still remain to be answered.

The collective electron treatment, as presented here, is not in any sense complete as a theory of even the basic properties of metallic ferromagnetics. A full theory of ferromagnetism is necessarily an integration of the results of diverse theoretical investigations carried out by many individuals in different centres. Even bare reference to the very relevant recent work, or work in progress, on such problems as the electronic band structure of particular metals and alloys, would unduly extend this report. It may be appropriate to conclude this report by reference to two of the directions along which theoretical investigations are at present proceeding at Leeds. The first is a development, straightforward in principle, of the collective electron treatment to cover what may most simply be described as the magneto-caloric effect in ferromagnetics in high fields. It has already been mentioned [5 (i)] that the experimental results cannot be satisfactorily accounted for on the basis of the older theoretical treatment; such tentative suggestions as were put forward earlier to account for the large variation with temperature of the apparent value of the Weiss molecular field coefficient in terms of domain effects are now realised to be untenable. Preliminary calculations by K. L. Hunt have now shown that such a variation is entirely consistent with the new treatment, arising essentially from the fact that change of magnetization in general involves a change of " distributional " energy as well as in molecular field energy, and that these changes may be of opposite sign. It is hoped that a more detailed quantitative study may lead to the derivation from the experimental results of fuller information about the magnitude of the exchange effects in actual ferromagnetics.

Some characteristics of the " electronic structure " of metals and alloys are manifested in the magnetic properties, others by the associated thermal properties. Ample illustration has been given of the way in which combined theoretical studies of the two types of property may lead to the gaining of information about that electronic structure. It is believed that much further information could be obtained through a study of electrical and associated properties, for which very extensive experimental results are available. Work is in progress by P. Rhodes with this long-term aim in mind. The theoretical problem of electrical properties is much more complicated than that of magnetic properties, because the electron-lattice interaction is an essential factor determining the observable

properties. It was soon found that no quantitatively satisfactory theoretical treatment had been given of even the temperature variation of resistance except for " very high " and " very low " temperatures. Numerically precise solutions of the relevant equations have now been obtained for the intermediate temperature range (Rhodes, 1950), which in some ways is of major physical imporrance in connection with the theoretical analysis of the experimental results. This work may seem far removed from collective electron ferromagnetism, but it is a necessary step in the theoretical treatment of electrical properties, and may help towards the exploration of a third approach to the problem of the electronic structure of metals and alloys.

Acknowledgement. — It is a pleasure to acknowledge the assistance I have had from Dr P. Rhodes in the preparation of this report.

Remarque de M. Van Vleck. — Ce que je vais dire ne concerne pas directement le modèle des « électrons collectifs » de Stoner, mais je crois que, dans ce modèle, se posent aussi des questions de convergence du même genre qu'avec celui de Heitler-London. En 1937 et 1939, Opechowski, utilisant le modèle de Heisenberg, a développé les calculs en poussant plus loin le développement en fonction des puissances du rapport de l'intégrale d'échange à kT. Je désire signaler une erreur découverte par Zehler, étudiant de Döring, dans le calcul d'Opechowski. Celui-ci avait obtenu

$$\frac{1}{\chi T} = 1 - \frac{6}{T} + \frac{6}{T^2} + \frac{6}{T^3} + \frac{83}{4T^4} + \ldots, \qquad (1)$$

où T est, à un facteur près, le rapport de la température à l'intégrale d'échange. La température de Curie, T_c, dans une unité convenable, est la température à laquelle s'annule l'expression (1). Les valeurs de T_c obtenues en tenant compte de 2, 3, ..., 5 termes dans l'expression (1) sont :

	Nombre de termes.			
	2.	3.	4.	5.
T_c	6	4,7	4,27	imaginaire

L'approximation conventionnelle de Heisenberg consiste à retenir seulement 2 termes. Le fait qu'en retenant 5 termes on obtienne un résultat absurde semblait indiquer que le développement n'était pas convergent (les calculs avec 6 et 7 termes sont beaucoup trop difficiles à faire). Aujourd'hui, en 1950, Opechowski a repris ses calculs après la découverte de Zehler et a trouvé que le dernier coefficient dans l'expression (1) était de $\frac{3}{4}$ au lieu de $\frac{83}{4}$. La valeur obtenue en tenant compte de 5 termes devient alors égale à 4,25 très voisine de la valeur obtenue (4,27) avec 4 termes. Le développement (1) est donc bien convergent.

Demande de M. Néel. — Comment se pose la question du fer et de ses alliages dans le modèle des « électrons collectifs » ?

Réponse de M. Stoner. — Les variations de moment se présentent de manières très différentes dans les alliages de fer et dans les alliages de nickel; comme on le sait, l'explication est très satisfaisante pour le nickel. Les spins des électrons effectifs (c'est-à-dire les trous dans la bande *d*) sont parallèles dans le nickel et les électrons ajoutés peuvent seulement abaisser le moment. Dans le fer, la saturation n'est pas complète (dans le symbolisme de mon rapport, $\zeta_0 < 1$) et les électrons peuvent entrer deux à deux dans la bande avec des spins antiparallèles. En principe, cela ne pourra se produire que jusqu'à des limites fixes et il me semble que cette idée est compatible avec les expériences : les détails n'ont pas encore été étudiés (*voir* mon rapport). Quant aux alliages inter-ferromagnétiques, on peut donner une explication satisfaisante dans chaque cas individuel, en donnant aux bandes une forme convenable. Il faut cependant être prudent dans le développement de la théorie.

Demande de M. O. Berg. — I should like to ask Prof. Stoner a question pertaining to figure 9. The value of $\frac{1}{\chi}$ of Sucksmith and Pearce quoted are lower than the computed values at the highest temperature. This admittedly very small discrepancy is accentuated when the comparison is made to the data of Fallot. I wonder if Prof. Stoner attaches any significance to this discrepancy and if it can be accounted for by the theory.

Réponse de M. Stoner. — Dans les grandes lignes, l'accord avec la théorie est très satisfaisant sans être parfait. Mais on a, de propos délibéré, négligé dans la théorie des effets, comme celui de la dilatation, qui peuvent être importants. Il n'y a donc pas à s'étonner que l'accord ne soit pas parfait puisqu'on a négligé ces effets secondaires.

Demande de M. C. J. Gorter. — Dans le modèle des « électrons collectifs », l'entropie est-elle nulle au zéro absolu, en accord avec la loi de Nernst ?

Réponse de M. Stoner. — Nous n'avons pas fait une étude directe de l'entropie des ferromagnétiques à 0° K, ni de sa variation avec la température. Sans l'avoir fait, je suis bien sûr qu'il n'y a pas de contradictions avec les demandes de la thermodynamique.

Demande de M. Néel. — La théorie des « électrons

collectifs » permet-elle d'expliquer les courbures accentuées de la courbe $\left(\frac{1}{\chi}, T\right)$ au voisinage du point de Curie ?

Réponse de M. Stoner. — Les courbures obtenues avec la théorie donnant la variation de $\frac{1}{\chi}$ avec T au-dessus de θ, quoique importantes, sont très lentes. Je pense que peut-être les courbures plus grandes, observables au voisinage immédiat du point de Curie, sont en principe explicables par les « fluctuations » de M. Néel.

Remarque de M. Shockley. — The distribution of electrons betwen two bands can be visualized with the aid of a mechanical model. In the model (*fig.* 12) the bands are represented by bottles in which the height corresponds to the energy in the band and the area to the number of quantum states per unit energy. The potential energy of the water in the bottle then corresponds to the total " kinetic energy " or Fermi energy of the electrons in a energy band. The reduction of energy of one band in respect to the other due to exchange is represented in the model by the displacement of one bottle in respect to the other due to unbalance when water in transfered from one to the other. If the restoring force is linear in the displacement of the bottles, the model is mathematically equivalent to Prof. Stoner's theory of collective electron ferromagnetism applied to bands of arbitrary form at 0° K.

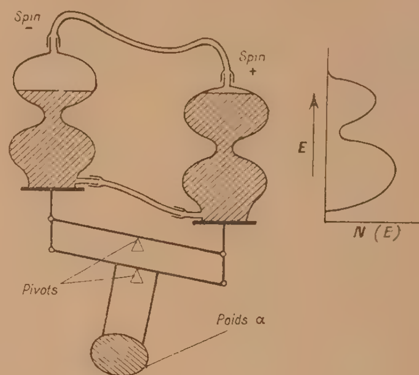


Fig. 12.

If the bands are separated into two major parts by an energy interval of low density, then behaviour of figure 1 of Prof. Smoluchowski's report may be reproduced if the exchange constant has an appropriate magnitude. When one band is emptied to the constriction, then a gradual transition will occur until further removal of electrons will come entirely from the other band.

REFERENCES.

Note. — The papers listed below are restricted to those with which this report is most directly concerned. References to related theoretical and experimental work are given in these papers, most fully in the review article on ferromagnetism, Stoner, 1948.

Mc Dougall J. and Stoner E. C. — *Phil. Trans. Roy. Soc.*, 1938, **237**, 67-104.

Manning M. F. — *Phys. Rev.*, 1943, **63**, 190-202.

Mott N. F. — *Proc. Phys. Soc.*, 1935, **47**, 571-588.

Néel L. — *Le Magnétisme*, II, 1940, 65-150. (Paris : Institut International de Coopération Intellectuelle.)

Slater J. C. — *Phys. Rev.*, 1936 *a*, **49**, 537-545; *Ibid.*, 1936 *b*, **49**, 931-937.

Stoner E. C. — *Phil. Mag.*, 1933, **15**, 1018-1034; *Proc. Roy. Soc.*, 1935, **152**, 672-692; *Phil. Mag.*, 1936 *a*, **21**, 145-160; *Proc. Leeds Phil. Soc.*, 1936 *b*, **3**, 191-199; *Proc. Roy. Soc.* 1936 *c*, **154**, 656-678; *Phil. Trans. Roy. Soc.*, 1936 *d*, **235**, 165-193; *Proc. Leeds Phil. Soc.*, 1938 *a*, **3**, 403-415; *Phil. Mag.*, 1938 *b*, **25**, 899-926; *Proc. Roy. Soc.*, 1938 *c*, **165**, 372-414; *Proc. Leeds Phil. Soc.*, 1938 *d*, **3**, 457-464; *Phil. Mag.*, 1939 *a*, **28**, 257-286; *Proc. Roy. Soc.*, 1939 *b*, **169**, 339-371; *Phys. Soc., Rep. Progr. Phys.*, 1948, **11**, 43-112.

Van Vleck J. H. — *Rev. Mod. Phys.*, 1945, **17**, 27-47; *Ann. Inst. Henri Poincaré*, 1947, **10**, 57-190; *Physica*, 1949, **15**, 197-206.

Wohlfarth E. P. — *Proc. Roy. Soc.*, 1949 *a*, **195**, 434-463; *Phil. Mag.*, 1949 *b*, **40**, 1095-1111; *Ibid.*, 1949 *c*, **40**, 703-717; *Proc. Leeds Phil. Soc.*, 1949 *d*, **5**, 213-223; *Ibid.*, 1949 *e*, **5**, 89-101; *Phil. Mag.*, 1950, **41**, 534-542.

INFLUENCE OF ORDER ON MAGNETIC PROPERTIES

By R. SMOLUCHOWSKI.

Sommaire. — Une nouvelle théorie de saturation magnétique dans les alliages binaires est présentée. Dans cette théorie on considère les fluctuations de concentration électronique dans tous les groupes équivalents des atomes. Dans le cas d'un réseau du cube centré ces groupes contiennent les premiers et les seconds voisins et la théorie est en accord avec les données expérimentales pour Fe-Co. Pour les alliages à faces centrées, comme Fe-Ni, on emploie un groupe contenant les premiers voisins.

Cette théorie permet aussi de calculer l'influence d'ordre sur les propriétés magnétiques comme le moment de saturation et la magnétostriction et elle est en accord avec les expériences dans les cas connus. L'influence d'ordre sur la température de Curie, sur l'anisotropie magnétique, sur la force coercitive et sur la perméabilité est aussi discutée. Enfin l'influence de propriétés magnétiques sur les phénomènes d'ordre est considérée.

1. **General characteristics.** — *a. The order-disorder phenomena.* — A brief summary of the important features of the ordering phenomena may not be out of place here. In many binary alloys, usually those which exhibit complete or nearly complete miscibility, at particular compositions there can exist below a critical temperature, T_c, an « ordered » lattice. In the ordered lattice each kind of atom occupies a specific kind of lattice site in the unit cell. Ideally, at sufficiently low temperatures this « long range order » should extend throughout each single crystal. However, at low temperature the ordering process is too slow and at higher temperature the disturbing thermal agitation too large to allow the ideal condition ever to be attained. The ordered state in an actual single crystal (or grain) should be imagined as consisting of many small volumes within which the order is very high but varying in a discontinuous manner at the boundary between these volumes. Each of these volumes can be thought of as separately nucleated during the transition from a random to an ordered solid solution. Clearly, the over-all degree of order in a crystal at equilibrium depends upon the size of these blocks of high order and it changes with temperature and with deviation from the stoichiometric composition which corresponds to an ideal complete order.

For some time it was believed that the order-disorder transformation is a homogeneous transformation; i. e., the two states cannot coexist in equilibrium. Recently, mounting evidence [2] points to the conclusion that this is not true and that many, if not all, ordering reactions are heterogeneous and similar to the conventional phase transitions.

The ordering process is very conveniently described in terms of a change in the number of nearest neighbors of each kind of atoms. The ordering usually leads to a preferential formation of « mixed bonds », AB rather than AA or BB. The opposite tendency leads to a separation of an A-rich and a B-rich phase. This concept of bonds is intuitively and mathematically convenient, but it should not be assigned much physical significance since we know that metallic bonding has a much more complicated origin and also that there are ordering reactions in which the average number of bonds of each kind does not change at all.

Finally, it should be pointed out that above the critical temperature, T_c, the crystal exists in an essentially random state. There is much good evidence that at least near the temperature, T_c, there is a tendency for atoms A to seek a B-rich neighborhood, and vice-versa. This tendency, the so-called « short range order », is best described as a general decrease in the probability of local concentration fluctuations as compared to those in a purely random solid solution.

b. Saturation magnetization. — When considering the influence of order on magnetic properties [1], it is

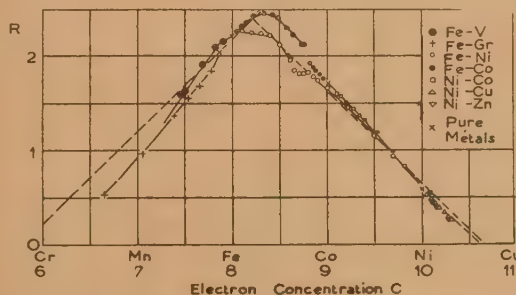


Fig. 1. — Saturation magnetization of transition elements and their alloys (after Pauling).

necessary to know the dependence of saturation magnetization on the position of the elements in the periodic table and of the interpolated positions of their binary alloys. This dependence is illustrated in figure 1 where the saturation moment of several alloy series is plotted against the number of electrons in the combined $3d$ and $4s$ shells. The striking regularity of this diagram found an early interpretation in the work of Pauling [3] which can be expressed, according to Shockley [4], in terms of band theory as follows : let us assume that the

3 *d* band is split into two parts, the higher one containing 4.88 and the lower one 5.12 electrons. Half of the states in each of these parts correspond to electrons which are parallel to each other and anti-parallel to the other half, and we imagine them occupying separate bands which we shall denote R (right) and L (left). In ferromagnetic metals due to the exchange interaction, the R and L bands are displaced with respect to each other, and thus an unbalance of R and L spins is produced. According to this model, in a ferromagnetic metal the top of the band containing, the R spins say, is lower than the bottom of the upper part of the band containing the L spins. Progressing from nickel towards iron, the electrons are gradually drained off from the upper L band, and thus the number of unbalanced spins reaches a maximum value of 2.44 at about 8.2 electrons per atom. Further reductions of the total number of electrons lower the number of the R spins, and thus the unbalance is now gradually reduced in accordance with figure 1. This model, although rather artificial and without much additional support, is very convenient in correlating the properties of the various alloys.

Perhaps a more satisfactory interpretation of figure 1 is based on the differences of the 3 *d* shells in the various atoms. Electrons in the 3 *d* band are far from free and, in fact, the identity of 3 *d* shells is to a great extent preserved. In the band theory, the exchange interaction tends to separate the R and L bands, and this is counteracted by the increase of the Fermi energy ΔE_F. The actual separation of the R and L bands is determined by a balance between these two tendencies which depends on many factors which in turn depend upon the position among the transition elements. One of the important factors is the fact that the increase of energy due to a transfer of an electron from the L to the R band is greater the greater is the width of the 3 *d* band. This width is greater for lower Z since then the lower charge of the nucleus allows the 3 *d* shell to expand more, and thus the overlap and interaction between neighboring 3 *d* shells is greater. In comparison with the change in the size of the 3 *d* shell, the interatomic distance remains practically constant for the transition elements in the ferromagnetic group. This allows us to estimate how ΔE_F varies within the group of elements which are of interest here. The situation can be thus qualitatively understood in the following way, illustrated in figure 2. In nickel, all vacancies are in L, and the bands are widely separated since the 3 *d* shell and the ΔE_F are relatively small. The unbalance of spins is thus equal to the number of missing electrons. In cobalt, the smaller number of electrons leaves a still larger number of unpaired spins than in nickel. At an electron concentration 8.2, however, the separation of the L and R bands has decreased to such an extent that the top of the R band reaches the highest occupied state in the L band. From here on proceeding to iron and beyond it towards manganese, the seaparation of

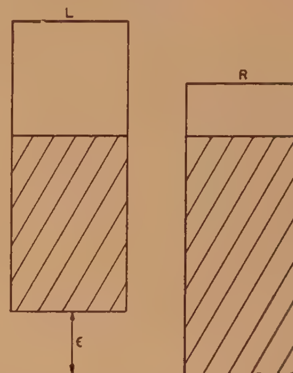


Fig. 2. — Schematic presentation of partly filled bands in a ferromagnetic material.

the two halves will further decrease with increasing ΔE_F, and both halves will have unoccupied states. This causes a progressive decrease of the number of unpaired spins, if the separation decreases linearly with *Z*, in accordance with experiment.

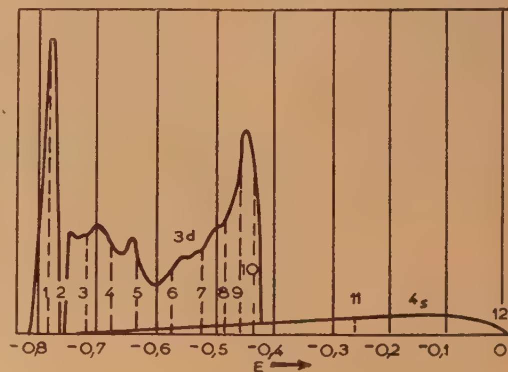


Fig. 3. — Density of electronic states in the 3 *d* band of copper (after Slater).

The above reasoning can be put into a very rough quantitative form : let us make the assumption that Slater's calculations [5] of the 3 *d* band in copper apply qualitatively to other transition elements (*fig.* 3) when the proper change of the width of the band is taken into account. In other words, the distribution *n* (*E*) of electronic states in the band remains the same although the vertical energy scale changes. By integrating the *n* (*E*) curve we obtain an expression for the total energy of *n* elec-

trons in a band of a width W (in atomic units) :

$$E_n = W(an + bn^2 + cn^3) \tag{1}$$

where $a = -0.015$, $b = 0.045$, $c = 0.008$. If we consider now the L and R parts of the band and transfer one electron from one part to the other then, as can be easily shown, the total energy changes by :

$$\Delta E = \frac{1}{2}\frac{\partial^2 E}{\partial n^2}. \tag{2}$$

This formula is valid only if the number of transferred electrons is small compared to the significant irregularities of the curve $n(E)$.

The width of the 3 d band in other transition elements can be estimated in the following manner : From Slater's calculations on copper we know how its band width changes with interatomic distance d. One makes the plausible assumption that the difference Δr_d in the radius of the 3 d shell as compared

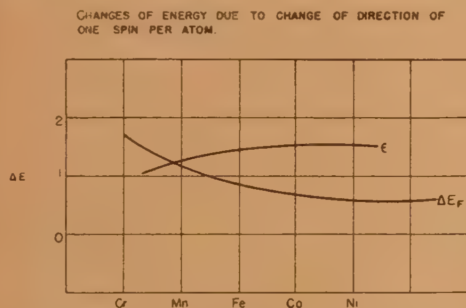


Fig. 4. — The change of Fermi energy ΔE_F and the exchange shift ϵ per one electron (in atomic units).

to the 3 d shell in copper corresponds to an apparent change $-2\,\Delta r_d$ of the equilibrium interatomic distance d_0 in copper. It appears then that, well within the limits of necessary accuracy, the width can be expressed in atomic units by

$$W = cd^{-4} \tag{3}$$

where d is the " effective " interatomic distance equal to $d_0 - 2\,\Delta r_d$, and c has the value 15.6. The width W calculated in this way is probably overestimated since no account was taken of the changing density of states per unit volume of the shell. Equations (2) and (3) allow us to compute the change of energy due to a transfer of an electron from one half band to the other, and the result is plotted in figure 4. This energy, as mentioned before, opposes the influence of the exchange energy which tends to shift the two half bands with respect to each other. In order to estimate the latter we use the known total number of electrons available in the 3 d shell (assuming about 0.7 electrons in the 4 s band) and distribute them among the L and R bands so as to obtain the observed saturation moment. The necessary shift can be then read off from figure 3 with the help of the known calculated width W. Such an estimate can be made, of course, only for electron concentrations less than 8.3 and so besides iron and some of its cobalt alloys, only a 50 : 50 iron-chromium alloy was used. This alloy is known to be magnetic at an electron concentration corresponding to manganese which itself is non-magnetic. In order to compare this shift with the change of Fermi energy, we divide the calculated shift by the total number of electrons transferred from one half band to the other (i. e., half the saturation moment) obtaining in this way the energy gain per one transferred electron. The result is plotted in figure 4. For cobalt and for nickel one knows only that the shift has to be larger than that

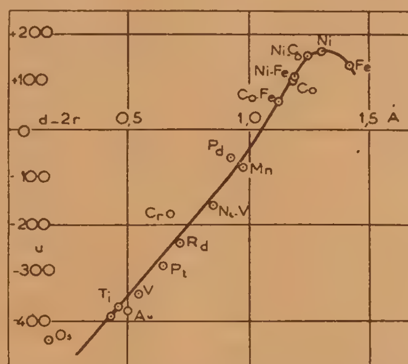


Fig. 5. — The molecular field as a function of the distance berween the 3 d-shells (after Néel).

corresponding to the vacancies in the L band and thus the curve in figure 4 for electron concentrations higher than 8.3 is a " reasonable " extrapolation of its left part, falling above the corresponding minimum values for cobalt and for nickel. It is easily seen that with decreasing atomic number it becomes less and less favorable to produce unpaired spins and that below a certain electron concentration ferromagnetism should not be found. That this crossing of the two lines occurs near manganese which is, indeed, a borderline case, is partly fortuitous although the order of magnitude of the various energy differences is not far off from those known from other sources. It is important to note that in this treatment the slope of curve ϵ in figure 4 was calculated so as to satisfy the observation that the drop of the exchange shift and of the saturation moment with decreasing Z is very roughly equal to the change of Z. This may be related to the general behavior of exchange forces as illustrated in figure 5. We shall consider thus the general trend of the dependence of the saturation moment on the electron

concentration as understandable in terms of one of the models and will approximate it by an idealized linear relationship.

The influence of the size of the 3 d shells on the exchange forces has been frequently considered. In particular, Slater [6] plotted the energy of magnetization against the ratio of the interatomic distance to the diameter of the 3 d shell. Néel [7] used a somewhat different method and, from the point of view of the influence of order, a more convenient approach by plotting the molecularfield, as deduced from the paramagnetic behavior, against the distance between the 3 d shells (*fig.* 5). We shall use this result in the following discussion.

2. Saturation moment of random alloys. — It is clear that since the saturation moment in alloys is influenced by order, the relationship shown in figure 1 should not be interpreted, as it usually is, in terms of the *average* electron concentration but rather in terms of *local* electron concentration. Thus we consider the saturation moment of a random alloy to be a sum of the saturation moments of the various local concentration fluctuations. The size of the latter are, of course, strongly dependent upon the degree of order.

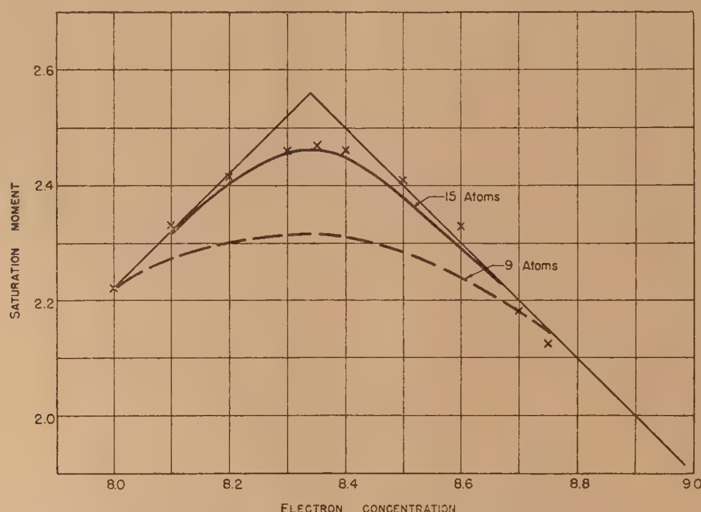


Fig. 6. — Calculated and observed saturation moments in iron-cobalt alloys.

In many of the binary ferromagnetic alloys there are changes of crystal structure and variations of lattice constant within each phase which may make a check of the theory difficult. It was thus thought advisable to use a system which is particularly simple. The bodycentered range of the iron-cobalt alloys offers an excellent possibility : the lattice constant changes very little, the maximum moment occurs in that alloy, and the effect of order is known. The next question to decide is the number of atoms which should be considered as forming a fluctuation of concentration [8]. It seems natural to choose for that purpose a group of fifteen atoms consisting of an atom, its eight nearest neighbors, and its six second nearest neighbors, which are only 15 per cent further away. Assuming perfect randomness, the probability of a given concentration of iron and cobalt atoms can be calculated from the expression

$$P_{n,r} = \binom{n}{r} p^{n-r} q^{r}, \qquad (4)$$

where n is the total number of atoms in the group, r the number of iron atoms, q the average concentration of iron atoms in the random alloy, and $p = 1 - q$ is the concentration of cobalt atoms. The average electronic density per atom in a fluctuation is then computed and the corresponding contribution to the total saturation moment assigned on the basis of a curve similar to that in figure 1. Since the experimental points on which figure 1 is based were obtained on presumably random alloys, it is necessary to choose a proper relation for local concentrations. This is done in the following way : the saturation moment for iron, which is body-centered, is 2.22, the corresponding value for a hypothetical body-centered cobalt is not known, and so we use the value 1.90 which can be obtained by extrapolating the observed saturation moments for the body-centered phase. The local saturation moments for all compositions in between are determined by two straight lines of slope one, as illustrated in figure 6. They reach the maximum value

of 2.56 at a concentration 8.34. Typical results indicating the contributions from various fluctuations in a random 50 : 50 alloy are shown in figure 7,

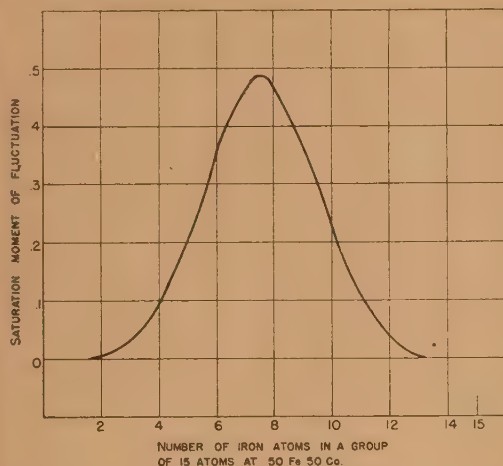


Fig. 7. — Contributions of various local fluctuations to the total saturation moment in a random 50 Fe 50 Co alloy.

the total moment being 2.38. The results for the whole range of compositions are plotted and compared with experimental data in figure 6. The agreement is within 1.5 per cent, which is quite good in view of the highly approximate character of the theory. It is interesting to note that a similar calculation based on fluctuations of concentration in a nine-atomic group leads to a rather strong disagreement with the experimental data as illustrated by a dashed line in figure 6.

In iron-nickel alloys a similar calculation can be made for the body-centered phase. In the face centered phase a group containing thirteen atoms, an atom and its twelve nearest neighbors, has to be used and it leads to a similar, though less good, agreement with experiment, which is not too surprising in view of the large change in lattice constant and other irregularities in that system.

The general procedure for interpreting and predicting the influence of order on magnetic properties is thus follows : for a body-centered lattice one takes a group of fifteen atoms, for a face-centered lattice a group of thirteen atoms, and calculates the corresponding electronic concentration. A linear dependence of local saturation moment upon electron concentration similar to that in figure 6 gives then the contribution to the observed total moment. If, according to figure 5 (or for some other reason), between certain pairs of atoms there is no magnetic interaction then the contributions of various fluctuations have to be decreased in proportion to the number of inactive neighbors.

3. **Influence of order on volume properties.** — In the previous sections we have discussed order phenomena and the statistical interpretation of saturation moments. The procedure outlined above should allow us to make now a critical comparison with experimental data. It is convenient to consider separately the influence of order on the so-called structure independent and structure dependent magnetic properties. Among the first we shall deal with saturation magnetization, Curie temperature, anisotropy, and spontaneous magnetization.

a. The saturation magnetization. — The saturation magnetization is known to change with order in FeCo, $FeNi_3$, Ni_3Mn, CrPt, and others. In terms of the theory here presented these differences in saturation moment in ordered and random alloys should be accountable for by a change in the fluctuations. This seems to be indeed the case :

FeCo. — In the iron-cobalt system, at 50 : 50 per cent there occurs a well-known ordering reaction in which each atom of one kind has eight nearest neighbors of the other kind. According to figure 6 the saturation moment in a random alloy is 2.38. In the perfectly ordered alloy there are no fluctuations of composition, and in the previously considered group of fifteen atoms there can be either seven iron and eight cobalt atoms or vice versa. These two have an average electron concentration of 8.467 and 8.533 corresponding to 2.43 and 2.37 saturation moments, respectively. The moment of the ordered alloy is thus 2.40 which is about 1 per cent higher than the moment of the random alloy. Experiment indicates this difference to be about 4 per cent [9].

An important consequence of the above calculation is that the local saturation moment in the neighborhood of an iron atom in that alloy differs from that near a cobalt atom only by about 3 per cent while the usual atomic moments differ by about 15 per cent. This has an interesting bearing upon the recent work of C. G. Shull [10], who studied the neutron diffraction in these alloys. The diffraction of neutrons depends not only on the purely nuclear scattering but also upon the interaction between the magnetic moment of the neutron and the magnetic moments of the atoms. In the case of these iron-cobalt alloys diffraction seems to occur as if there were no difference, within the limits of experimental error, between the magnetic moments of the lattice sites occupied by iron and by cobalt atoms. This result is in agreement with the theory here outlined.

$Fe\text{-}Ni_3$. — This face-centered cubic alloy corresponds to " permalloy " composition in which saturation moment increases by about 6 per cent on ordering [11]. According to the outlined procedure the proper size of the group of atoms in this case is thirteen and for a random alloy the contributions

of the various fluctuations are easily calculated. However, it is here necessary to take into account the fact that iron, in a face-centered lattice, is non-magnetic, a fact which agrees with the position of the corresponding point for the nearest neighbors on the curve in figure 5. (In fact Néel suggested that in body-centered iron the interaction between nearest neighbors may be very small compared to the interaction between second neighbors.) It follows thus that the various contributions to the saturation moment have to decreased in proportion to the iron-iron pairs occurring in each fluctuation. The resulting moment is 1.02. For the ordered alloy the situation is much simpler : there are no iron-iron nearest neighbors (*fig.* 8) and one

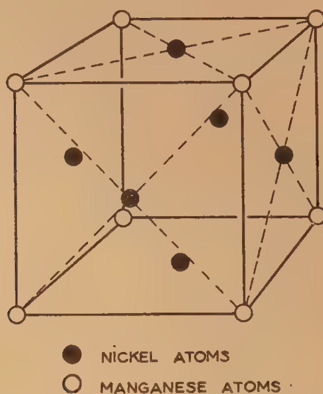


Fig. 8. — Ordered face-centered cubic lattice AB_3.

obtains only two kinds of neighborhoods, an iron atom surrounded by twelve nickels and a nickel atom surrounded by eight nickels and four irons. The corresponding electronic concentrations of these groups give the saturation moments 0.750 and 1.21, respectively. Taking the proper ratio 1 : 3 of the frequency of their occurrence one obtains for the ordered lattice the total moment 1.10 which is about eight per cent higher than the moment 1.02 calculated above for the random alloy. This is in fair agreement with the difference of 6 per cent in the experimentally measured moment 1.18.

Ni_3Mn. — This alloy is also face-centered cubic and is strongly ferromagnetic in the ordered condition, having saturation moment of about 0.9 Bohr magnetons, while in the random condition it is only weakly ferromagnetic [12]. In considering this alloy according to our procedure it is important to take into account the sizes of the 3 *d* shells. Figure 5 indicates that a Mn-Mn pair will have a negative contribution to magnetism, while a Ni-Ni pair will have a positive contribution. The Ni-Mn pair, on the other hand, corresponds to a point near zero interaction. If we make a calculation analogous to that for $FeNi_3$, i. e., put the contributions of the Mn-Ni interactions equal to zero, we obtain for the ordered structure a moment 0.91 in good agreement with experiment. For the random alloy we consider as before the fluctuations of concentration within the groups of thirteen atoms and take into account their contribution to the total saturation moment, obtaining a positive contribution 0.71 from the Ni-Ni interaction and an unknown negative contribution from the Mn-Mn interaction. Whether the latter is big enough to " compensate " for most of the Ni-Ni contributions is difficult to say [9] but one can expect the saturation moment for the random alloy to be small, in accordance with experiment. The scatter of the experimental data for a quenched alloy is quite likely due to an imperfect randomness.

b. Magnetostriction. — Numerous experiments indicate a large change of spontaneous magnetostriction in various alloys on ordering. The outstanding examples are FeCo, Ni_3Fe, Fe_3Al, and certain Fe-Si alloys. The difficulty in treating these effects theoretically is the lack of a good general theory of magnetostriction. Becker based his theory [13] on an interaction of magnetic dipoles located at lattice sites. Although this point of view is certainly superceded by more recent quantum mechanical developments, it is rather well suited from a descriptive, qualitative point of view [14] and in particular, it is convenient for the treatment of the effects of order. It should be remembered, however, that this theory gives at best reasonable values of magnetostriction. Since ordering produces radical changes only in the immediate surroundings of an atom, we shall consider only interactions of nearest and second nearest neighbors.

The magnetostriction calculated, as described below, from first and second neighbors only, appears to differ only slightly from the magnetostriction obtained from a summation over all atoms in the crystal, indicating that the contributions of the more distant atoms nearly cancel out. Another interesting conclusion is the fact that on this dipole model the only negative contribution to the free energy, due to positive magnetostriction λ, in a body centered lattice comes from the angular displacement of the nearest neighbors which remain at fixed distance from the central atom, within the approximation of terms linear in λ. All other displacements, and of course, the strain energy oppose magnetostriction. The final formula [14] for a body-centered cubic lattice is :

$$\lambda = \frac{N^2}{G} \frac{64\sqrt{3}\mu_1^2 - 81\mu_2^2}{54} \tag{5}$$

in which N is the number of dipoles per cubic centimeter, G is the shear modulus and μ_1 and μ_2 stand for the " effective moments " between nearest

and between second neighbors, respectively. In the case of a random alloy $\mu_1 = \mu_2 = 2.38$ as computed previously in connection with the study of the variation of the saturation moment with order. For an ordered alloy, we have to consider the moments characteristic of an interaction between pairs of atoms. For the nearest neighbors, a Ni-Fe pair, we have on the basis of their electron concentration $\mu_1 = 2.40$, while for the second nearest neighbors we have either 2.22 or 1.90 depending upon whether the central atom is iron or cobalt. The average is thus $\mu_2 = 2.06$. Substituting these values in (5) we obtain :

$$\lambda(\text{ord.}) = 1.73\,\lambda(\text{disord.})$$

which has to be compared with an experimentally observed factor 1.40. The difference is not surprising in view of the very simple theoretical assumptions and also in view of the difficulty in obtaining perfect order and complete disorder experimentally. The latter conclusion has been confirmed by means of neutron diffraction since X-rays are not suitable in that case. Since magnetostriction data were available for a 45 Co-55 Fe alloy, the calculation was made also for that composition. The ordered lattice was considered as a perfectly ordered 50 : 50 lattice with 10 per cent of the cobalt atoms randomly displaced by iron atoms. The calculated ratio is 1.60 as compared to an experimental factor 1.30 which, for similar reasons as before, can be considered as a satisfactory agreement.

Fe-Si. — A large effect of order on magnetostriction has been recently observed by Carr [15], who, in his study of single crystals of various Fe-Si alloys, compared values for annealed and quenched crystals. It appears that around 11 atomic per cent silicon the magnetostriction in the cubic direction is about two times larger in the quenched alloy than in the annealed condition. Although the structure and properties of these alloys are still not well understood, it seems plausible that the effect is due to an ordering reaction which is supposed to occur at 25 per cent silicon. A comparison with theory is complicated due to the known rapid change of mechanical and, presumably, elastic properties with composition and with heat treatment. Thus, not only μ but also perhaps G may be affected although the energy of ordering is small compared to the energy of binding (approximately heat of sublimation). Changes of magnetostriction on ordering have been recently observed in $FeNi_3$ and Fe_3Al by Goldman [16] who obtained an increase of about 100 per cent in the former.

c. Curie temperature. — There are a few cases in which the Curie temperature for an ordered and a disordered lattice of the same composition is known, and it is, therefore, interesting to see whether that effect could be interpreted in a simple manner. Since there is no such simple relation between the Curie temperature and composition as there is for the saturation moment, we have to use another approach. This is based on the admittedly uncertain assumption that the exchange integral to which the Curie temperature according to modern theories is proportional (the constant of proportionality being determined by the type of lattice) can be represented in a binary A-B alloy as a sum of contributions $\mathcal{J}_{AB}$, $\mathcal{J}_{AA}$ and $\mathcal{J}_{BB}$ of the individual pairs of atoms. This is analogous to the simple " bond " interpretation of the total binding energy of a crystal which is made up of positive contributions V_{AB}, V_{AA} and V_{BB} from each pair of atoms. A stronger bond implies, thus, a lower free energy.

If any two atoms A and B are interchanged, then the total binding energy in a crystal changes by a multiple of

$$V = 2V_{AB} - (V_{AA} + V_{BB})$$

while the average exchange integral changes by a multiple of

$$\mathcal{J} = 2\mathcal{J}_{AB} - (\mathcal{J}_{AA} + \mathcal{J}_{BB}).$$

In an ordered alloy $V > 0$ and the free energy is lower when there are more A-B bonds. If the corresponding magnetic interactions are such that $\mathcal{J} = 0$, then the state or order would have no influence on the Curie temperature. For $\mathcal{J} > 0$ on the contrary, the order would promote strong exchange interaction and a high Curie temperature. The opposite would be the case for $\mathcal{J} < 0$. These arguments hold not only in the case of long range order, but they are applicable also to alloys in which only short range order has developed.

An example of the case when the Curie temperature of the ordered state is higher than in the disordered state is Ni_3Mn and $FeNi_3$. In the first [12], the Curie temperature is raised from around room temperature to near 500° C. Lowering of the Curie temperature on ordering occurs in Fe_3Al (*see* paper by Sucksmith in the report) and CoPt alloys. In the first alloy the Curie temperature is lowered [17] from 550° C to 500° C while in the latter, the ordered phase is non-magnetic [2], although the random phase has a Curie temperature near 600° C.

These observations can be compared in a qualitative manner with the conclusions which we can draw about the various exchange integrals. We know that the Curie temperature in the face-centered iron-nickel alloy reaches a broad maximum around 60 per cent nickel and falls off very rapidly on the iron side and less rapidly on the nickel side. This behavior is similar enough to the existence of a maximum at 50 : 50 and it indicates that $\mathcal{J}_{Ni\text{-}Fe}$ is larger than either $\mathcal{J}_{Fe\text{-}Fe}$ or $\mathcal{J}_{Ni\text{-}Ni}$ in accord with the requirement, $\mathcal{J} > 0$. In the nickel-manganese alloy, one expects the $\mathcal{J}_{Mn\text{-}Mn}$ to be negative (*fig.* 5) and compensate almost exactly the $\mathcal{J}_{Ni\text{-}Ni}$ so that the necessarily small $\mathcal{J}_{Mn\text{-}Ni}$ appears as positive

and $\mathcal{J} > 0$. In the iron-aluminum alloy, the only positive interaction is undoubtedly due to the Fe-Fe pair, while the others are zero, thus $\mathcal{J} < 0$, again in accord with experiment. The CoPt alloy in the ordered state is tetragonal with alternate layers of Co and Pt atoms. It is a well-known result of modern theories of cooperative phenomena that there are no two-dimensional ferro-magnets, the interaction between the cobalt layers across the platinum layers being negligible. In the random CoPt alloy, on the other hand, there are enough three dimensional cobalt clusters to make the alloy ferromagnetic.

d. Magnetic anisotropy. — A good example of the change of anisotropy on ordering is $FeNi_3$ which in a random condition is essentially isotropic [11], while in the ordered state the [111] direction becomes the direction of easy magnetization. The theory of magnetic anisotropy is, in spite of much recent progress, not sufficiently well developed to allow a speculative analysis of the ordering effect [18].

4. **Structure dependent properties.** — So far, we have been concerned only with the influence of order on structure independent properties. There are, however, several structure dependent properties which change on ordering. Among them, we shall consider only coercive force and briefly permeability.

a. Coercive force. — There are many theories of coercive force; the one best applicable here is that given by Becker [8], who relates it to internal stresses σ, magnetostriction λ and saturation moment M in the formula :

$$H_c = p\,\frac{\sigma\lambda}{M},$$

where p is a proportionality constant. On ordering, all three quantities may change, and so it is difficult to see which one is the most important. However, one would expect both λ and M to reach their extreme values when the order is complete while σ can reach very high values during ordering and, in fact, it may be again lowered when the order is reached. We shall discuss here only the influence of order on coercive force through a change of σ since a change of λ or M is really a special instance of a change of a structure independent quantity. High coercive force is usually produced in alloys by high stresses due to precipitation, ordering reaction or both. Typical examples of the role of ordering are found in CoPt, FePt, FeCo powder, and in numerous commercial alloys. The CoPt which was recently investigated [2], shows that during the process of ordering platelets of the tetragonal ordered phase form and grow within the random cubic phase in such a way that they are parallel to the (110) planes. The stresses set up by this condition are very high and lead to a maximum coercive force of around 3000 Oe and $(BH)_{max}$ over 6.4×10^6 for a partially ordered alloy (20 h at 600° C).

A similar situation presumably occurs in FePt [20]. On the other hand, in the FeCo pressed powder [21], the situation is more complicated sin cein that case the coercive force depends on many additional factors.

b. Permeability. — Initial permability is rather closely related to coercive force and depends on magnetostriction λ, strains σ and magnetization M in the following way

$$\mu_0 = 1 + \frac{cM^2}{\lambda\sigma}$$

where c is a constant. Usually a high permeability is interpreted as due to low strains. It appears, however, that the other factors may play a very important role and, as shown by Goldman in $FeNi_3$, permalloy, the high permeability [22] can be attributed to low magnetostriction. The heat treatment of permalloy is such as to suppress the ordering reaction which occurs at that composition and which is accompanied by a large increase of magnetostriction.

5. **Influence of Magnetic properties on order.** — In our discussion of the influence of order on Curie temperature, it was tacitly assumed that the distribution of atoms in an alloy will be governed by the binding energies and the magnetic interactions will adjust themselves to the existing conditions. This was justified, since near the Curie temperature the magnetism is weak and would not exercise much influence on the binding. However, there are many opposite instances where the critical temperature T_c of the ordered lattice is much below the Curie temperature, as for instance in FeCo where the corresponding values are 760° C and 1100° C (extrapolated) respectively. Under these conditions, one might expect an important contribution of the magnetic interactions to the preferential distribution of the two kinds of atoms.

This magnetic interaction may appear in two ways : first, the energy of the bonds V_{AB}, etc. is, in most theoretical approximations, independent of temperature, and it is only the thermal agitation which counteracts order. On the other hand, the magnetic interaction, which is now part of the ordering energy, may be strongly temperature dependent and so it may alter the dependence of order on temperature as compared to the behavior in a non-magnetic alloy. No such studies have been reported. Secondly, the bond energy in the idealized theory, or V, is essentially symmetric with respect to the 50 : 50 composition, while the Curie temperature, and thus the exchange integrals, are known to vary very rapidly across the phase diagrams. Thus, since the regions of order usually extend over 10, 20 and more per cent composition, one may expect a strong assymetry of these regions

with respect to the stoechiometric compositions. Some of the binary alloys between metals of the iron group should provide an excellent check of these conclusions, unfortunately the ranges of existence of order are mostly unknown because of difficulties with the X-ray methods. The neutron diffraction work should be very useful in this field. Certain predictions can be made using as a guide the dependence of Curie temperature on composition : one would expect the FeCo ordered phase to be symmetrical because the true (extrapolated) Curie temperatures in that system seem to be symmetrical [7] around the 50 : 50 composition. By similar reasoning in FeNi, the ordered region, if any, should be broad on the nickel-rich side, while in $FeNi_3$ the iron-rich side would be broader. A symmetrical behavior may be expected in the cobalt-nickel system. Other alloys as CoPt and NiPt show a very pronounced assymetry (*fig.* 9). However, in these cases the Curie temperatures are below T_c, and it is not certain whether the " short-range order " of spins which exists above the Curie temperature is an important factor. The effect is, however, in accord with expectation : the ordered phases are non-magnetic and $\mathcal{J} = -\mathcal{J}_{AA} < 0$, where A stands for Co or Ni; thus the stronger the magnetism at a given temperature, the stronger is the tendency to randomness in that system.

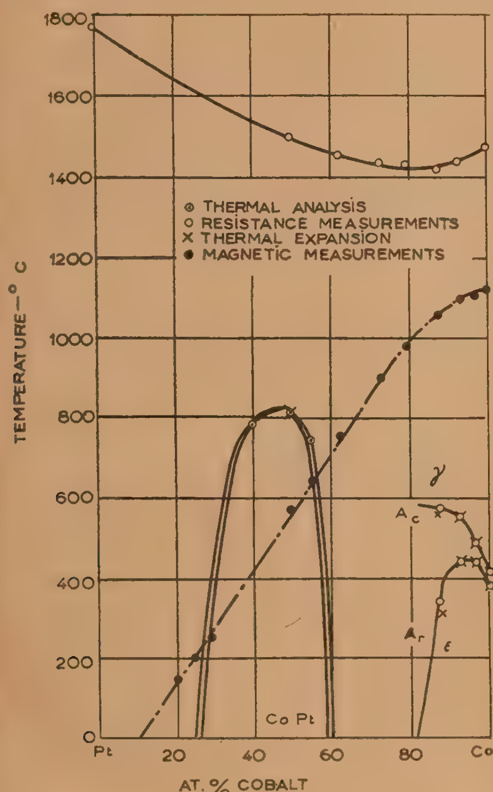


Fig. 9. — The cobalt-platinum diagram (after Köster and Gebhardt, revised by J. B. Newkirk).

It is interesting to compare the above mentioned assymetry of the ordered region in the NiPt system (similar to Co-Pt, *fig.* 9) with the assymetry of the miscibility gap in the Ni-Au system. There the minimum temperature of complete miscibility occurs at about 30 at. per cent nickel and the miscibility gap extends more towards nickel than it does towards gold. Both these assymetries can be considered as due to the same cause, namely to the preference of nickel atoms for a nickel-rich neighborhood. By forming either a solid solution with gold or an ordered lattice with platinum the nickel-nickel distances are increased by 10 to 15 per cent. Thus by splitting into a nickel-rich and a gold-rich phase in the Au-Ni system or by preferring a random solution to an ordered phase on the nickel-rich side of the 50 : 50 composition in the Pt-Ni system the number of the more normal distances between nickel atoms is increased. In the Pt-Ni and Pt-Co systems this factor may be more important than the magnetic effect previously considered.

Remarque de M. Goldman. — Some of the ideas presented in this paper by Smoluchowski can be extended to the case of alloys of ferromagnetic elements with nonferromagnetic elements. For example, in Fe-Si alloys Fallot finds discontinuities in the moment vs compositon curve at compositions at which the onset of a superlattice is suspected. For low silicon content, the silicon atoms simply replace Fe-atoms and decrease the moment linearly. However, at higher silicon contents, the moment decreases more rapidly. We think this can be understood on the basis of Néel's theory. In body-centered cubic structures, Néel finds that for atomic spacings found in iron and some of its alloys, positive exchange results only from next nearest neighbor interactions. In Fe Si, however, 1/3 of the Fe-atoms have only Si atoms as next nearest neighbors. Hence, they will not contribute to the magnetic moment. According to this interpretation, the anomalous decrease in moment would commence at a composition where the probability of finding an iron atom with silicon atoms as next nearest neighbors becomes significant.

Remarque de M. O. Berg. — It is essential to distinguish between just ordered phases and intermetallic compounds. FeCo is not an intermetallic compound whereas Fe_3Si, FeSi, Fe_3Al, FeAl, and Ni_3Mn are. In all cases of intermetallic compounds to my knowledge, the magnetic moment of the

ordered phase, i. e. the intermetallic compound, is considerably lower than that of the disordered phase. This is particularly apparent in the case of Fe_2W. Quenched specimens which do not contain Fe_2W have a higher magnetic moment than annealed specimens which contain Fe_2W. The pure compound Fe_2W is non-magnetic, at least at room temperature. Data given on Ni_3Mn by various authorities spread to the extent that it is difficult to draw safe conclusions. It is probable however that the ordered phase Ni_3Mn is an intermetallic compound the formation of which decreases the magnetic moment.

Réponse de M. Goldman. — In the measurements on Fe-Co the state of order was estimated by means of neutron diffraction and I agree with Dr Berg that this system is not of the intermetallic type of order. However, the applicability of this theory to such alloys as Fe-Co seems to make plausible the notion herein introduced that, at least as regards magnetic properties, specifically the magnetic moment, a nearest and next nearest neighbor approximation, which has certain features similar to an intermetallic compound treatment, is valid.

Réponse de M. Guillaud. — J'ai étudié un $MnNi_3$, *en surstructure*, obtenu en partant d'éléments très purs. Le recuit nécessaire pour obtenir le maximum de moment est très long (trois semaines à 450° C). Dès qu'on dépasse 480° C, l'aimantation spontanée disparaît et au refroidissement $MnNi_3$ n'est plus ferromagnétique (état désordonné).

Remarque de M. Went. — Nous avons trouvé que l'ordre peut aussi se manifester dans la forme des courbes de l'aimantation spontanée σ en fonction de la température T. Les courbes (σ, T) ont été déterminées pour le nickel pur et pour des solutions solides de nickel avec Al, Si, V, Cr, Cu, Mo, Sn, W, Mn, Pd, Fe ou Co. On sait que pour le nickel pur cette courbe coïncide d'une manière satisfaisante avec la courbe théorique bien connue correspondant à $s = \frac{1}{2}$. Pour tous les systèmes binaires mentionnés la courbe (σ, T) est moins concave vers l'axe des températures. Les déviations sont proportionnelles à la teneur de l'élément ajouté; elles dépendent de la nature de cet élément. Dans la série Co, Fe, Mn, Cr la déviation par atome ajouté augmente du Co au Cr. Nous croyons que ces phénomènes sont étroitement liés aux fluctuations dans la concentration locale des atomes magnétogènes. Par conséquent, on doit s'attendre à ce qu'une solution solide complètement ordonnée présente une courbe (σ, T) normale. En effet, nous avons trouvé, pour $FeNi_3$, que dans l'état complètement ordonné, la courbe (σ, T) coïncide pratiquement avec celle du nickel pur, tandis que pour l'état trempé des déviations considérables ont été constatées.

Remarque de M. Meyer. — Il est remarquable de constater que, d'après Marian, l'alliage Ni_3Pt possède à l'état désordonné un moment supérieur à celui de l'état ordonné, tandis que le phénomène inverse se produit pour Ni_3Mn et Ni_3Fe.

Réponse de M. Smoluchowski. — The results obtained by Dr Went are most interesting and they should make it possible to check the theory here outlined. A similar case has been recently considered by T. Muto et al (*J. de Phys. Soc. Jap.*, 1948, **3**, 277-284). I cannot agree with Dr Berg that the distinction between ordered solid solutions and intermetallic compounds is so clear cut. The quoted examples represent, at best, a quantitative rather than a qualitative difference in the equilibrium condition. The kinetics of transformation show, on the other hand, a greater variety and there a more close analysis is necessary [*see* for instance NEWKIRH J. B., SMOLUCHOWSKI R. et al., *Trans. A. I. M. E.*, 1950, **188**, 1249; *J. Appl. Phys.* (in press) and *Acta Cryst.* (in press); also H. SATÔ, *Sc. Rep. Res. Inst. Tohôku Univ.*, 1949, **1**, 405].

REFERENCES.

[1] BITTER F. — *Phys. Rev.*, 1938, **54**, 79.
[2] NEWKIRK J. B. — *Carnegie Inst. of Techn. Thesis*, 1950. — NEWKIRK J. B. and SMOLUCHOWSKI R. — *Phys. Rev.*, 1949, **76**, 471; 1950, **77**, 749. — NEWKIRK J. B. and RHINES F. N., to be published.
[3] PAULING L. — *Phys. Rev.*, 1938, **54**, 899.
[4] SHOCKLEY W. — *Bell Sys. Tech. J.*, 1939, **18**, 645.
[5] KRUTTER H. M. — *Phys. Rev.*, 1935, **48**, 664. — SLATER J. C. — *Phys. Rev.*, 1936, **49**, 537.
[6] SLATER J. C. — *Phys. Rev.*, 1930, **36**, 62. — NÉEL L. — *Ann. Physique*, 1936, **5-6**, 232.
[7] NÉEL L. — *Le Magnétisme*, Reports on the Strasbourg Conference, 1939.
[8] SMOLUCHOWSKI R. — *Bull. Amer. Phys. Soc.*; *Meeting at Oak Ridge*, March 16, 1950.
[9] GOLDMAN J. E. and SMOLUCHOWSKI R. — *Phys. Rev.*, 1949, **75**, 310. — GOLDMAN J. E. — *J. of Applied Phys.*, 1949, **20**, 1131.
[10] SHULL C. G. — *Bull. Amer. Phys. Soc.*; *Meeting at Oak Ridge*, March 16, 1950.
[11] GRABBE E. M. — *Phys. Rev.*, 1940, **57**, 728.
[12] KAYA S. and KUSSMAN A. — *Z. Physik*, 1931, **72**, 293.
[13] BECKER R. — *Z. Physik*, 1931, **62**, 253.
[14] GOLDMAN J. E. and SMOLUCHOWSKI R. — *Phys. Rev.*, 1949, **75**, 140.
[15] CARR J. — *Carnegie Inst. of Techn. Thesis*, 1950.
[16] GOLDMAN J. E. — *Phys. Rev.*, 1949, **76**, 471, and additional data to be published.
[17] SYKES C. and EVANS H. — *J. Iron and Steel Inst.*, 1935, **131**, 225.
[18] MC KEEHAN L. W. — *Phys. Rev.*, 1937, **52**, 18.
[19] BECKER R. and DÖRING W. — Ferromagnetismus, J. Springer, Berlin, 1939.
[20] LIPSON H., SCHOENBERG D. and STUPART G. V. — *J. Inst. Met.*, 1941, **67**, 333.
[21] WEIL L. — Fr. Pat. 943.100, September 27, 1948.
[22] BOZORTH R. M. — *Rev. Mod. Phys.*, 1947, **19**, 29.

RELATIONS ENTRE L'ÉTAT STRUCTURAL ET LES PROPRIÉTÉS MAGNÉTIQUES DES ALLIAGES FER-NICKEL VOISINS DE Ni_3Fe

Par ÉMILE JOSSO.

Sommaire. — Les variations de volume spécifique associées à la transformation ordre ⇌ désordre de Ni_3Fe ont été mises à profit pour déterminer le diagramme d'équilibre de cette transformation. L'établissement d'un état ordonné dans Ni_3Fe s'accompagne d'une élévation du point de Curie et d'un accroissement du coefficient de magnétostriction longitudinal. Les variations du point de Curie en fonction du degré d'ordre peuvent être suivies avec beaucoup de sensibilité quand on additionne l'alliage d'une petite quantité de molybdène.

Comme il est bien connu depuis les travaux de Leech et Sykes [1], le ferro-nickel *permalloy*, voisin par sa composition (78,5 pour 100 Ni) du composé Ni_3Fe (75,9 pour 100 Ni), est le siège d'une transformation thermique ordre ⇌ désordre. Une chauffe prolongée au-dessous d'une température dite critique T_c détermine une *surstructure*, c'est-à-dire un arrangement ordonné des atomes de fer et de nickel selon un réseau de cubes à faces centrées. Porté au-dessus de T_c, l'état ordonné tend à se détruire pour donner une solution solide ordinaire, dont les atomes sont distribués aux nœuds du réseau selon les lois de hasard.

La transformation est renversable, mais non exactement réversible. L'hystérésis thermique est suffisante pour permettre de stéréotyper, par refroidissement brusque, l'état désordonné stable à chaud en vue d'étudier, au cours du réchauffage, la création puis la destruction de l'état ordonné. Cette étude est particulièrement aisée et précise par la méthode dilatométrique, car la transformation ordre ⇌ désordre de l'alliage retentit sur son volume spécifique : une condensation traduit la création de l'état ordonné, dont la destruction se manifeste, par conséquent, par un accroissement de volume.

Guidé par ces considérations, j'ai entrepris d'analyser les modalités du phénomène et, notamment, de préciser les variations de la température critique T_c avec la composition de l'alliage, soit qu'il s'écarte de Ni_3Fe par sa teneur en nickel, soit qu'il renferme des éléments additionnels. Les expériences ont été effectuées par dilatométrie différentielle au laboratoire de la Société Commentry-Fourchambault et Decazeville à Imphy, avec les appareils et selon les techniques de M. Chevenard.

Technique expérimentale. — Les éprouvettes, obtenues à l'état désordonné par hypertrempe à 1000° dans l'huile, subissent un revenu de 100 h à une température θ, maintenue isotherme à mieux que 1° près, puis sont refroidies spontanément à l'air. L'état structural de l'alliage est ensuite contrôlé par un essai au dilatomètre, poussé jusqu'à 750° C.

Si, en effet, θ a été inférieur à T_c, le revenu a créé un état ordonné dont la destruction, au cours même de l'essai dilatométrique, va se manifester par une expansion : il est donc logique d'en choisir l'amplitude relative $\frac{\Delta l}{l}$ pour caractériser le degré d'ordre réalisé pendant le revenu. Si, au contraire, θ a dépassé T_c, le revenu isotherme a été sans effet sur l'état désordonné initial et nul crochet n'apparaît sur la courbe dilatométrique.

Pour les alliages très proches de Ni_3Fe, la courbe qui représente $\frac{\Delta l}{l}$ en fonction de θ (*fig.* 1) accuse une quasi-discontinuité, comme d'ailleurs la théorie le prévoit [2, 3] : d'où possibilité d'apprécier T_c avec une incertitude de ± 2° seulement.

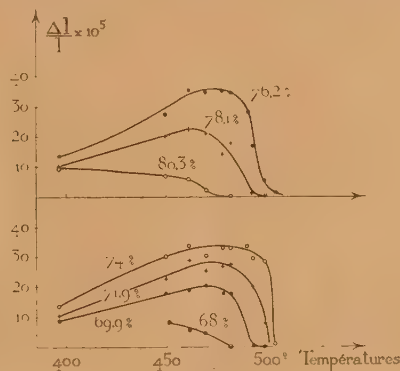


Fig. 1.

Diagramme d'équilibre. — La figure 2, qui groupe les températures critiques T_c observées pour différentes teneurs en nickel, représente le diagramme d'équilibre de la transformation ordre ⇌ désordre, entre 68 et 80 pour 100 Ni. En deçà et au delà de ces limites, l'aptitude à la mise en ordre est faible et les crochets dilatométriques sont d'une amplitude insuffisante pour être mesurés avec précision. La température critique T_c, égale à 489° pour le permalloy à 78,5 pour 100 Ni, passe par un maximum égal à 503° pour une teneur en nickel voisine de 74 pour 100.

1. Influence du degré d'ordre sur le point de Curie. — *Cas des ferro-nickels binaires.* —

A cause de l'hystérésis qui affecte la transformation ordre ⇌ désordre, la surstructure commence à se désorganiser par chauffage à une température nettement supérieure à celle qu'indique le diagramme d'équilibre, l'écart observé étant fonction de la vitesse de chauffe. En adoptant une vitesse constante, par exemple 2,5° : mn, on constate que la température à laquelle disparaît l'état ordonné dépend également du degré d'ordre, c'est-à-dire du traitement thermique initial. En règle générale, lorsque la surstructure a été obtenue par hypertrempe, suivie d'un revenu de 100 h au-dessous de T_c, la destruction du *superréseau* nécessite une surchauffe d'autant plus élevée que la température du revenu isotherme a été plus voisine de T_c.

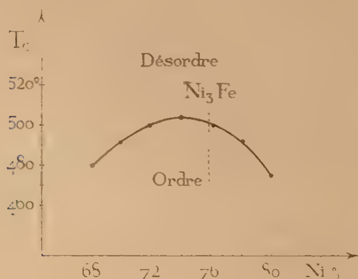


Fig. 2.

Cette propriété peut être mise à profit pour montrer que le point de Curie du permalloy est affecté par les modifications de l'état structural, et qu'il est d'autant plus élevé que l'alliage est mieux ordonné. La détermination du point de Curie de l'état ordonné présente, en effet, de sérieuses difficultés, car la disparition du magnétisme fort se produit à une température très supérieure à T_c. Cela revient à dire que, en général, même si l'on part d'un échantillon bien ordonné, la surstructure sera désorganisée avant que la transformation magnétique se produise et que le point de Curie mesuré sera, en réalité, celui de l'alliage désordonné. Or, en opérant sur un alliage industriel ayant pour composition :

C........	0,02	Ni........	78,45
Si........	traces	Fe.......	complément
Mn.......	0,76		

dont le point de Curie à l'état trempé atteint 560° C, on a pu, par revenu à 484° C, c'est-à-dire à quelques degrés seulement au-dessous de T_c, établir un état d'ordre suffisamment stable pour ne disparaître qu'au-dessus de 560° C par chauffage à la vitesse de 2,5° : mn. Cet échantillon, chauffé rapidement dans le thermomagnétomètre Chevenard, revenait à l'état paramagnétique pour une température de 590° C, supérieure, par conséquent, de 30° à celle de l'état désordonné. L'allure très abrupte de la courbe thermomagnétique montrait d'ailleurs que la disparition brutale du magnétisme correspondait, non pas à un véritable point de Curie, mais au retour à l'état désordonné, paramagnétique au-dessus de 560° C. Il est vraisemblable que, dans le cas cité, le point de Curie était supérieur à 590° C, mais qu'il n'a pas été possible de l'atteindre, la courbe thermomagnétique ayant été tronquée par la transformation ordre ⇌ désordre.

Cas des ferro-nickels complexes. — Cet exemple montre combien l'étude de la relation entre le mode de répartition des atomes et la transformation magnétique s'avère délicate. Pour la rendre plus accessible, une méthode commode consiste à ramener le point de Curie au-dessous de la température critique de la transformation ordre ⇌ désordre, grâce à l'addition au ferro-nickel d'une petite quantité d'un élément convenablement choisi (Cu, Cr, Mo, etc.). Le molybdène se révèle particulièrement efficace, puisque l'incorporation de 3,60 pour 100 Mo à un ferro-nickel contenant 0,02 pour 100 C,

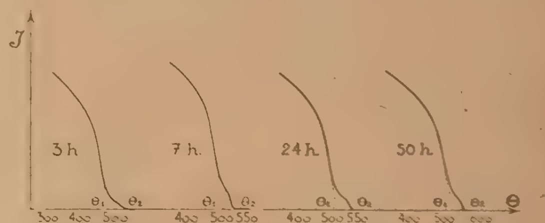


Fig. 3

0,70 pour 100 Mn et 77 pour 100 Ni abaisse de plus de 100° le point de Curie après trempe, sans affecter de manière trop sensible la température critique T_c. Cette addition semble diminuer les singularités volumétriques associées à la transformation ordre ⇌ désordre, mais ne les supprime pas. La persistance de cette transformation a d'ailleurs été signalée dans des matériaux contenant jusqu'à 5 pour 100 Mo [4].

Dans cet alliage complexe à 3,6 pour 100 Mo, les déplacements du point de Curie et l'allure générale de la transformation magnétique, permettent de suivre, avec finesse, les modifications structurales qui accompagnent la mise en ordre ou sa disparition. A titre d'exemple, la figure 3 reproduit les courbes thermomagnétiques enregistrées avec des échantillons hypertrempés à 1000° C dans l'huile, puis revenus, pendant des durées variables, à la température uniforme de 450° C. Tous ces échantillons possèdent une transformation magnétique étalée, qui se produit à température d'autant plus élevée que le revenu a été plus prolongé, c'est-à-dire que le degré d'ordre est plus grand. Les courbes se terminent toutes par une partie tronquée, qui traduit

évidemment le retour soudain à l'état désordonné; cette troncature a lieu à température d'autant plus élevée que le séjour à 450° C a été plus long, car l'état ordonné est d'autant plus stable que le degré d'ordre est plus grand. La sensibilité du procédé est telle que l'on peut en tirer parti, dans l'étude des ferro-nickels complexes industriels, pour préciser les modalités du phénomène : détermination de la température critique, action des traitements thermiques, influence des variations de la composition sur l'aptitude à la mise en ordre.

2. **Influence du degré d'ordre sur la magnétostriction.** — De même que le volume spécifique et le point de Curie, les propriétés magnétostrictives des alliages de la famille du permalloy sont affectées de manière sensible par l'état structural. Si, en désignant par λ_t le coefficient de magnétostriction à saturation mesuré sur des échantillons trempés à 1000° C dans l'huile et par λ_r le même coefficient correspondant aux échantillons trempés, puis revenus 100 h à 450° C, on détermine la grandeur de l'expression $\frac{\Delta\lambda}{\lambda} = \frac{\lambda_r - \lambda_t}{\lambda_t}$ pour des alliages fer-nickel de composition variable, on constate que la courbe traduisant les variations de $\frac{\Delta\lambda}{\lambda}$ en fonction de la teneur en nickel passe par un maximum très aigu situé sensiblement à l'aplomb de Ni_3Fe. L'existence de ce maximum doit être attribuée au fait que c'est précisément pour Ni_3Fe que le revenu à 450° C présente son efficacité la plus grande; au fur et à mesure que l'on s'éloigne de cette composition, l'aptitude à la mise en ordre s'atténue, et l'effet du revenu sur l'organisation structurale s'affaiblit.

Le permalloy à l'état ordonné possède un coefficient de magnétostriction plus de deux fois plus fort qu'à l'état désordonné, ainsi que le prouvent les chiffres suivants, relatifs à l'alliage à 78,45 pour 100 Ni dont l'analyse complète a été donnée ci-dessus :

Après trempe à 1000°C dans l'huile,

$$\lambda_t = 2,0.10^{-6}.$$

Après trempe et revenu de 100 heures à 450°C,

$$= [illegible].10^{-6}.$$

Il est admis que dans les matériaux magnétiquement doux, une perméabilité élevée et un champ coercitif de valeur réduite sont liés, entre autres facteurs, à une magnétostriction faible. Les chiffres ci-dessus illustrent donc les répercussions importantes de l'évolution de l'état structural sur les propriétés magnétiques du permalloy et de ses dérivés plus complexes et font ressortir l'intérêt d'une étude approfondie de ces phénomènes. Utilisées conjointement, les méthodes dilatométrique et thermomagnétique se révèlent aptes à l'étude des réorganisations structurales et peuvent compléter utilement la technique radiocristallographique, qui s'avère délicate à mettre en œuvre dans le cas des alliages fer-nickel, en raison des pouvoirs diffractants très voisins des atomes de fer et de nickel.

Remarque de M. Weil. — Les alliages frittés de faible densité se comportent-ils de manière spéciale en ce qui concerne la disparition de l'état d'ordre ?

Réponse de M. Josso. — Mes alliages ont été préparés par frittage à 1180-1200° C, de façon à obtenir un métal très compact, dont la densité se rapproche, autant que faire se peut, de celle des alliages préparés par fusion. Je n'ai pas étudié les alliages frittés à basse température car, au-dessous d'une certaine température, il devient difficile de préparer des échantillons chimiquement homogènes (homogénéité contrôlée au thermomagnétomètre).

Remarque de M. Forrer. — Par chauffage rapide, on peut obtenir pour Ni_3Fe pur ordonné un point de Curie à 610° C supérieur de 15° environ à celui de la phase désordonnée.

Réponse de M. Josso. — Je suis d'accord avec M. Forrer. L'exemple que j'ai cité se rapporte à un alliage industriel à 0,76 pour 100 Mn, mais le même phénomène se retrouve pour les alliages très purs préparés par frittage, dont le point de Curie à l'état désordonné est un peu supérieur à 600° C; avec des vitesses de chauffage suffisamment grandes, on obtient des points de Curie à l'état ordonné supérieurs d'environ 10° à ceux correspondant à l'état désordonné.

Remarque de M. Goldman. — Nous avons mesuré, il y a un an et demi, la magnétostriction du permalloy dans les états d'ordre et de désordre. Nous avons trouvé [5] dans un échantillon trempé une magnétostriction de $1,9.10^{-6}$ et dans un échantillon recuit (ordonné) une magnétostriction de $4,15.10^{-6}$. Nous avons mesuré la magnétostriction suivant deux directions perpendiculaires pour éliminer l'effet d'une éventuelle direction privilégiée des cristaux ou des domaines.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] Leech P. et Sykes C. — *Phil. Mag.*, 1939, **27**, 742.
[2] Bragg W. L. et Williams E. J. — *Proc. Roy. Soc.*, [illegible], A **145**, [illegible].
[3] Peierls R. — *Proc. Roy. Soc.*, 1936, A **154**, 207.
[4] Boothly A. et Bozorth R. M. — *J. of Applied Physics*, 1947, **18**, 173.
[5] Goldman J. E. — *Phys. Rev.*, 1949, **76**, 471.

NOUVELLE CONCEPTION DE L'ÉTAT ÉLECTRONIQUE DES FERROMAGNÉTIQUES. INTRODUCTION D'UNE NOTION D'ACTIVATION INTERMITTENTE

Par Robert FORRER,
Strasbourg.

Sommaire. — Le problème de l'état électronique dans les éléments et alliages du groupe du fer est repris; il comprend celui du moment absolu et du point de Curie. On précise d'abord la subdivision du moment total en moment de base, qui dépend du nombre atomique et d'une activation permanente de certains atomes vers l'état s^2, et en moment supplémentaire qui contient, outre un terme constant, un terme en relation avec le point de Curie θ.

Par l'introduction de l'hypothèse d'une activation intermittente (A. i.) qui se fait aux dépens des paires d'électrons à l'état $3d$ vers l'état $4s$ *et* $4p$, on peut rendre compte à la fois du terme constant (A. i. vers $4s$) et du terme en relation avec θ (A. i. vers $4p$); les interactions donnant le ferromagnétisme n'ont lieu qu'entre les électrons à cet état). Le coefficient β de la durée relative d'une A. i. élémentaire peut être déterminé par l'expérience.

Cette conception permet de distinguer : 1° les non-ferromagnétiques (Cr, Mn) dont le nombre restreint de paires d'électrons à l'état $3d$ ne permet qu'une A. i. vers $4s$; 2° les ferromagnétiques spontanés (Fe, Co, Ni) où le nombre de paires à l'état $3d$ est suffisant pour une A. i. vers les états $4s$ *et* $4p$; 3° les ferromagnétiques provoqués (alliages de Cr et Mn) où le fort entourage en atomes non-magnétiques possédant des états s^2 permet à l'atome porteur de moment l'A. i. directement vers $4p$.

Les moments de nombreux alliages ferromagnétiques peuvent être calculés; le fait que les constantes de Curie de Fe et Ni calculées sur cette base correspondent aux valeurs expérimentales peut être considéré comme confirmation des hypothèses de départ. Les différents modes d'A. i. rendent aussi compte de la multiplicité des moments des paramagnétiques, en particulier du phénomène du coude dans les droites de Weiss.

L'apparition du ferromagnétisme à partir d'un certain pourcentage dans les alliages (Fe-Ni γ, Fe-Co γ, Pt-Co, Pt-Cr, Pt-Mn par exemple) peut être comprise par une A. i. progressive; le ferromagnétisme (θ positif) apparaît dès que l'A. i. vers $4p$ devient possible par le remplissage préalable de l'état $4s$ par A. i.

Les moments magnétiques des alliages Fe-Cr et Fe-V peuvent maintenant être interprêtés, en conservant des moments normaux pour Cr et V, par l'hypothèse supplémentaire d'un antiparallélisme des moments de Cr (ou V) et de Fe. On propose finalement un mécanisme d'interaction qui tient compte de la courte durée intermittente de l'état $4p$ (le cristal serait parcouru par une sorte d'ondes d'activation).

1. Travaux antérieurs et considérations qui ont suggéré la notion d'activation intermittente. — En 1939 [1], l'auteur avait montré que le moment magnétique absolu M d'un alliage ferromagnétique peut être considéré comme composé d'un moment de base M_b et d'un moment supplémentaire m dont seul ce dernier est en rapport avec le point de Curie θ. Donc $M = M_b + m$.

1° *Le moment de base et l'activation permanente.* — Le moment de base M_b est donné par un nombre entier d'électrons solitaires du sous-étage $3d$, à mesure de 1 magnéton de Bohr (μ_B) par électron (les expériences et leur interprétation semble imposer une très légère modification, *voir* Chap. II). Parmi les éléments ce n'est que le fer qui reste dans son état fondamental (d^6) auquel correspondrait un moment de base de $M_b = 2\,\mu_B$. La déduction donnée en [1] avait suggéré pour les alliages de Fe, Co et Ni qui cristallisent dans le réseau du cube à faces centrées (γ) une augmentation du moment de base de $0{,}5\,\mu_B$. Nous attribuons cette augmentation à une activation d'un quart des atomes vers l'état s^2, cet état étant, en effet, un état spectroscopique particulièrement fréquent pour les éléments de transition (Sc-Ni).

Nous supposons dans la suite que les atomes individuels ne se trouvent que dans ces deux états : état fondamental ou état d'activation vers s^2, activation que nous allons appeler *activation permanente* (A. p.), pour la distinguer de l'activation intermittente (A. i.) que nous allons introduire et qui se superpose régulièrement dans les ferromagnétiques. Nous désignons par A le taux des atomes activés vers s^2. Nous admettons que ce taux est donné par une fraction rationnelle simple. ($A = 0$ pour Fe; $A = 0{,}25$ pour Co, Ni et un grand nombre d'alliages; $A = 0{,}50$ pour Mn_2Sb par exemple.) Avec $A = 0{,}25$, les atomes activés vers s^2 pourraient être distribués en surstructure du type $AuCu_3$ dans le cube à faces centrées et du type Fe_3Al dans le cube centré.

La transition entre le fer ($A = 0$) et les alliages

activés ($A = 0,25$) se fait suivant cette règle que l'étude des moments expérimentaux des Fe-Co, Fe-Rh, Fe-Ir, Fe-Pr permet d'énoncer : pour chaque électron dépassant l'état d^5, introduit par des atomes à l'état d^9 ou d^{10}, un atome est activé à l'état s^2; cette activation croissante cesse, dès que le taux $A = 0,25$ est atteint.

En résumé : le *moment de base* ne dépend que du nombre moyen des électrons solitaires *en permanence* à l'état d; il dépend du nombre Z et du taux d'activation A vers s^2.

2° *Le moment supplémentaire m.* — Il est donné par la différence entre le moment total expérimental et le moment de base défini auparavant. C'est lui qui est en relation avec le point de Curie d'où son importance pour le ferromagnétisme.

Nous avons mis [2] le point de Curie en relation avec le nombre N_θ d'interactions Φ qu'un atome fait avec ses voisins. La relation empirique est

$$N_\theta = \frac{\theta^2}{F^2}, \qquad (1)$$

où F est une température de l'ordre de 300° pour les ferromagnétiques. Si nous portons pour les Fe-Ni γ et les Co-Ni γ le nombre N_θ en fonction du moment supplémentaire m (*fig.* 1), nous voyons que trois

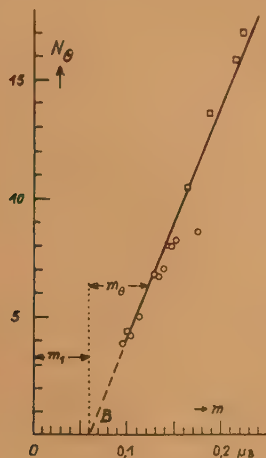


Fig. 1.

séries se placent à peu près sur une seule droite qui coupe l'abscisse en B, délimitant ainsi un moment additionnel constant m_1. Le moment m se compose donc de deux parties : un moment constant m_1 et un moment m_θ, variable avec N_θ, donc aussi avec θ. La valeur de m_1 est $0,06 \pm 0,005\ \mu_B$. Le coefficient β de la pente de la droite $\frac{N_\theta}{m_\theta}$ est $\beta = 0,010 \pm 0,0005$. Autrement dit : pour chaque interaction Φ le moment augmente de $\beta\mu_B$.

Récemment, M. Taglang (*voir* [3] et son rapport) a déterminé, par l'étude de plusieurs séries d'alliages isoélectroniques pour chaque série, le moment $\mu_{\theta=0}$, indépendant du point de Curie; on s'affranchit ainsi du moment variable avec θ. La pente des moments $\mu_{\theta=0}$ en fonction de Z est en effet de 1 μ_B; il faut remarquer ici que ce n'est que le moment ferromagnétique virtuel, *sans champ moléculaire*, qui suit cette pente en rapport simple avec le nombre atomique Z. Par extrapolation, on obtient $\mu_{\theta=0} = 0$ pour $Z = 28,56$; la fraction 0,56 exprime la limite inférieure d'activation qu'il faut *dépasser* pour obtenir un ferromagnétique. En retranchant le moment de $0,5\ \mu_B$, correspondant à l'activation permanente vers s^2 ($A = 0,25$), il reste le même moment additionnel constant $m_1 = 0,06\ \mu_B$ que nous avions déjà déterminé d'une autre façon.

Pour connaître la *nature* du moment supplémentaire, A. Meyer (*voir* [4] et son rapport) a bien voulu mesurer avec haute précision le facteur de Landé, g, pour des alliages isoélectroniques où le moment supplémentaire varie beaucoup (exemple FeCo et Fe_3Ni). Il a trouvé $g = 2$, facteur caractéristique pour le spin de l'électron. Le moment supplémentaire m est donc, lui aussi, attribuable au spin seul. Le moment m ne peut donc être obtenu que *par une activation supplémentaire.*

D'après une étude [1] sur le mécanisme d'interaction dans le corps solide qui a inspiré directement le travail présent, l'interaction Φ est un phénomène périodique de très courte durée (de l'ordre de 10^{-3}, *voir* le détail dans [1]). Si les électrons en interaction doivent être, pour pouvoir la réaliser, dans un certain état (état p par exemple), il suffit qu'ils soient périodiquement pendant un temps très court à cet état, d'où l'idée d'une activation intermittente.

Une étude sur les points de fusion [5] avait montré que le facteur F dans la relation (1) qui s'applique aussi au point de fusion des corps solides est à peu près proportionnel au nombre quantique azimutal l de l'électron en interaction et qu'un facteur de l'ordre de 300° est caractéristique pour $l = 1$, donc pour l'électron à l'état p. Dans les ferromagnétiques où F déduit du point de Curie est précisément de l'ordre de 300°, les électrons en interaction doivent donc être à l'état p.

Cette étude n'a été possible que grâce à de nombreux travaux de précision dus à : Alder [6] : Ni-Cu; Peschard [7] : Fe-Ni; Weiss et Forrer [8] : Fe, Ni, Co, Fe-Co, Co-Ni, etc.; Sadron [9] : Ni-Me; Marian [10] : Ni-Me; Fallot [11] : Fe-Me; Guillaud [12] : Mn-Me.

2. **Hypothèse de l'activation intermittente et le moment magnétique correspondant.** — Notons d'abord qu'une activation quelconque a toujours deux conséquences : elle se fait aux dépens des électrons d'un étage, en modifiant le moment magnétique, si c'est l'étage d et elle fait apparaître les

électrons activés dans un étage extérieur où nous pouvons peut-être déceler leur présence.

L'ensemble des faits et considérations rappelés au premier Chapitre nous a suggéré [13] l'hypothèse suivante :

1° *Mode de l'activation intermittente* (*A. i.*). — Une *A. i. élémentaire* soit caractérisée par le fait qu'un électron d'une paire à l'état 3 *d* est périodiquement (avec la période *T*) activé pendant le temps *t* vers l'état 4 *s* ou 4 *p* en laissant des lacunes correspondantes à l'état 3 *d*; sa durée relative soit donc $\frac{t}{T}$ (voir *fig.* 2). Pendant ces lacunes, l'électron parte-

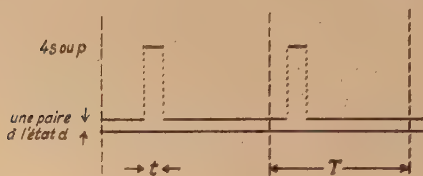


Fig. 2.

naire, resté à l'état 3 *d*, montrera son moment de spin de valeur $\frac{t}{T}\,\mu_B$. Admettons encore qu'une série *a* de telles A. i. élémentaires puissent se produire pendant la période *T* et à partir de plusieurs paires d'électrons à l'état 3 *d*, nous aurons ainsi une A. i. globale qui produira le moment magnétique $a\,\frac{t}{T}\,\mu_B$. Nous attribuons *tout* moment supplémentaire *m* à une telle A. i. globale.

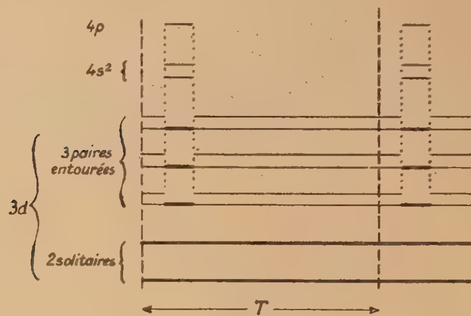


Fig. 3.

Si l'A. i. globale s'opère *simultanément* sur toutes les paires (en nombre Δ) d'électrons à l'état 3 *d*, elle doit remplir par intermittence autant d'états supérieurs (voir *fig.* 3). Pour Mn d^7 par exemple où $\Delta = 2$, l'A. i. peut se faire vers $4\,s^2$; pour Fe d^8 par contre, où $\Delta = 3$, elle doit se faire vers $4\,s^2\,p^1$. Pour distinguer d'un état permanent un état occupé seulement par intermittence, nous le désignons par ^is ou ^ip.

Or, nous admettons, d'après ce qui a été dit au premier Chapitre que ce n'est qu'à l'état *p* que les électrons peuvent faire des interactions du type Φ avec un facteur *F* de l'ordre de 300° et créer ainsi du ferromagnétisme avec un point de Curie θ dépendant suivant (1) du nombre N_θ des interactions (si la distance atomique s'y prête). Nous précisons donc notre conception de l'état électronique des ferromagnétiques : *le ferromagnétisme est causé par les interactions entre les électrons qui ne sont à l'état* 4*p que par activation intermittente à partir des paires d'électrons à l'état* 3 *d*.

Nous donnons au Tableau I une vue schématique : V, Cr et Mn ne permettent, avec leur petit nombre Δ de paires à l'état *d*, qu'une A. i. vers ^is; ils ne peuvent être ferromagnétiques. Dans Fe, Co et Ni où $\Delta > 2$, l'A. i. peut se faire aussi vers l'état ^ip avec la possibilité d'interactions Φ, de point de Curie positif, de ferromagnétisme. Dans les éléments activés d'une façon permanente vers s^2 (Fe $d^6\,s^2$; Co $d^7\,s^2$ et Ni $d^8\,s^2$), l'état s^2 étant déjà occupé, l'A. i. se fait immédiatement vers ^ip. Elle peut être identique à celle dans les atomes non activés. Dans des corps comme Ni par exemple, où un quart des atomes sont activés vers s^2, l'A. i. vers ^ip est *homogène*, malgré la grande différence des moments de base atomiques individuels ($M_b = 2$ pour Ni $d^8\,s^2$ et $M_b = 0$ pour Ni d^{10}).

TABLEAU I.

N°.	Élément.	État de base.	Nombre Δ de paires à l'état *d*.	État par A. i.			Voir Chap. 2.	
1	V.....	d^5	0	–	–	–	–	–
2	Cr.....	d^6	1	d^{6-i}	$^is^1$	–	$^is^1$	–
3	Mn....	d^7	2	d^{7-i}	$^is^2$	–	$^is^2$	–
4	Fe.....	d^8	3	d^{8-i}	$^is^2$	$^ip^1$	$^is^2$	$^ip^3$
5	Co.....	d^9	4	d^{9-i}	$^is^2$	$^ip^2$	$^is^2$	$^ip^6$
6	Ni.....	d^{10}	5	d^{10-i}	$^is^2$	$^ip^3$	–	–
7	Fe*....	$d^6\ s^2$	1	d^{6-i}	–	$^ip^1$	–	$^ip^3$
8	Co*....	$d^7\ s^2$	2	d^{7-i}	–	$^ip^2$	–	$^ip^6$
9	Ni*....	$d^8\ s^2$	3	d^{8-i}	–	($^ip^3$)	–	–
10	Mn....	d^7	2	d^{7-i}	–	$^ip^2$	–	–
	Sb.....	$s^2\ p^3$	–	–	–	–	–	–

Remarque. — Le fait que dans le fer $N_\theta = 12$, nombre d'interactions qu'on peut attribuer à trois électrons dont chacun fait quatre interactions dans un des trois plans du cube, suggère la modification suivante : le nombre Δ de paires à l'état 3 *d* permet une A. i. vers un nombre égal d'état d'activation supérieure, donné par les différents états d'orientation des spins; d'où les états par intermittence, indiqués dans la dernière colonne du Tableau I. Le point de Curie si élevé de Co proviendrait du fait que Co est l'élément, tout en ayant un moment magnétique,

qui possède le plus grand nombre de paires d'électrons ($\Delta = 4$).

Certains éléments non ferromagnétiques (exemple Mn et Cr) peuvent être ferromagnétiques en combinaison avec des métaux non magnétiques (MnSb, CrTe, etc.). Dans ces corps, les atomes porteurs de moment (Mn ou Cr) sont fortement entourés d'atomes pourvus d'électrons à l'état s (Sb s^2p^3; Te s^2p^4). L'action de ces électrons sur les atomes porteurs de moment (peut-être par une pénétration) est telle que ces derniers semblent être dispensés d'une A. i. vers ${}^i s^2$ et l'A. i. peut se faire directement vers ${}^i p$, avec la possibilité d'interactions Φ, θ et ferromagnétisme. Nous pouvons appeler ces corps *ferromagnétiques provoqués*, en contraste avec les éléments et alliages de Fe, Co, Ni qui sont des *ferromagnétiques spontanés*.

2° *Coefficient et taux d'activation intermittente.* — Si la durée relative $\frac{t}{T}$ d'une A. i. élémentaire vers ${}^i p$ est nécessaire et suffisante pour créer une interaction du type Φ, l'apparition du moment supplémentaire correspondant permet de mesurer cette durée. Le coefficient β de cette durée sera

$$\beta = \frac{t}{T} = \frac{m_\theta}{\mu_B N_\theta} = 0{,}010, \qquad (2)$$

(*voir* Chap. 1.2°).

Dans le cas normal d'un ferromagnétique, une A. i. partielle se fait vers ${}^i s$, une autre vers ${}^i p$. Si nous désignons le nombre des A. i. élémentaires vers ${}^i s$ par a_s, cette A. i. fait apparaître le moment $m_s = a_s \beta \mu_B$; si nous désignons d'une façon analogue le nombre des A. i. élémentaires vers ${}^i p$ par a_p, le moment correspondant sera $m_p = a_p \beta \mu_B$. Si toutes les A. i. élémentaires vers p servent à faire des interactions Φ, nous aurons $a_p = N_\theta$, où N_θ peut être déterminé par le point de Curie. Le taux d'A. i. globale sera donc

$$a = a_s + N_\theta \qquad (3)$$

et, d'une façon analogue, le moment supplémentaire :

$$m = m_s + m_\theta = (a_s + N_\theta)\beta\mu_B. \qquad (4)$$

3° *L'activation intermittente dans le fer, le nickel et le cobalt.* — Nous allons maintenant appliquer nos hypothèses au fer et au nickel, en utilisant le coefficient β, déterminé par l'étude préliminaire des alliages Fe-Co-Ni γ. Pour la comparaison du moment calculé suivant notre conception et du moment expérimental, nous utiliserons comme unité du moment magnétique par électron le quintuple (5528 u. e. m.) du magnéton de Weiss que nous désignerons par $\mu_{B'}$, qui diffère du magnéton de Bohr (5585 u. e. m.) de 0,7 pour 100. La raison en sera donnée à la fin de ce chapitre.

a. Fe. — Le point de Curie du fer à 770° C donne, par (1), $N_\theta = 12$. Le moment m_θ est donc

$$m_\theta = 12\beta = 0{,}12\,\mu_{B'}.$$

Avec le moment expérimental $M = 2{,}20\,\mu_{B'}$ et le moment de base $M_b = 2\,\mu_{B'}$ du fer à l'état fondamental Fe d^8, le moment m_s sera donné par

$$m_s = M - M_b - m_\theta = 2{,}20 - 2 - 0{,}12 = 0{,}08 = 8\beta\mu_{B'}.$$

Le taux d'A. i. vers ${}^i s$ est donc $a_s = 8$. En ajoutant les taux d'A. i. aux symboles, nous pouvons exprimer l'état électronique du fer par Fe $d^{8-20i}\,{}^{4i}s^2\,{}^{4i}p^3$, ce qu'on peut lire de la façon suivante : le taux d'A. i. globale est $a = 20$, ce qui augmente le moment de base, donné par l'état d^8, de $20\beta = 0{,}20\,\mu_{B'}$. Le « remplissage » de l'état ${}^i s^2$ est terminé par $a_s = 8$, répartis sur les deux électrons de l'état ${}^i s^2$, d'où ${}^{4i}s^2$. Le nombre 4 est peut-être à mettre en rapport avec le nombre de voisins dans un plan (100), comme si chaque atome voisin provoquait *une* A. i. élémentaire par spin donné. Le reste de l'A. i. ($a_\theta = 12$) se fait vers ${}^{4i}p^3$, créant quatre interactions Φ dans chacun des trois plans (100), d'où $N_\theta = 12$ et $\theta = 770°$ C avec $F = 301°$.

Le moment magnétique et le point de Curie sont ainsi exprimés par le symbole proposé de l'état du fer.

Nous pouvons encore exprimer le moment total d'un ferromagnétique en indiquant le taux A d'activation permanente vers s^2 à partir de l'état fondamental et les moments supplémentaires partiels avec indication de leur provenance. Pour le fer, par exemple : Fe d^8; $A = 0$; $M_b = 2$; $m_s = 0{,}08$; $m_\theta = 0{,}12$; d'où $M = 2{,}20$, à comparer avec le moment expérimental $M_b = 2{,}20\,\mu_{B'}$. C'est sous cette forme simplifiée que le calcul pour le fer est porté à la tête du Tableau II.

b. Ni. — C'est *le cas typique* pour les corps où le taux d'activation permanente vers s^2 est $A = 0{,}25$; pour 3 atomes l'A. i. se fait à partir de l'état Ni d^{10}, pour 1 atome à partir de l'état Ni $d^8\,s^2$; le moment moyen de base est donc $\overline{M}_b = 0{,}5$.

En admettant pour les 3 Ni d^{10} une A. i. vers ${}^i s^2$ *identique à celle du fer* ($a_s = 8$) et en observant que dans Ni $d^8\,s^2$ *l'étage* s^2 *est déjà rempli* de sorte qu'une A. i. vers ${}^i s$ devient impossible, nous obtenons pour le moment moyen dû à l'A. i. vers ${}^i s$

$$\overline{m}_s = 8\beta\,\frac{3}{4} = 0{,}06\,\mu_{B'};$$

c'est exactement la valeur du moment supplémentaire constant m_1, général dans les alliages Fe-Co-Ni γ. Ce terme additionnel constant $\overline{m}_1 = m_s$ qui *ne contribue pas* à la création du ferromagnétisme provient donc de l'A. i. vers ${}^i s^2$.

En ajoutant le terme $m_\theta = 0{,}04$, calculé à partir du point de Curie ($\theta = 358°$ C; $N_\theta = 4$; $a_\theta = 4$, d'où $m_\theta = 4\beta = 0{,}04\,\mu_{B'}$) nous obtenons le moment total

$$M = \overline{M}_b + \overline{m}_s + m_\theta = 0{,}5 + 0{,}06 + 0{,}04 = 0{,}60.$$

L'expérience [8] donne 0,6006 $\mu_{B'}$.

Tableau II.

Ex. pol. de a-b (pour 100).	Corps.	θ (°C).	N_θ (°C).	État de base.	$\overline{M}_b$.	$\overline{m}_s$.	m_θ.	$\overline{M}$.	$\overline{M}_{exp}$	Auteur.
–	Fe.....	770	12	Fe d^8	2	0,08	0,12	2,20	2,200	Weiss et Forrer
–	Ni.....	357	4	3 Ni d^{10} 1 Ni d^8 s^2	$\frac{1}{2}$	$\overline{0,06}$	0,04	0,60	0,600	Weiss et Forrer
–	Fe Ni..	506	7	2 Fe d^8 Ni d^8 s^2 Ni d^{10}	$1\frac{1}{2}$	$\overline{0,06}$	0,07	1,63	1,64	Peschard
Statistique	Fe Ni_3..	588	8	Fe d^8 2 Ni d^{10} Ni d^8 s^2	1	$\overline{0,06}$	0,08	1,14	1,154	Peschard
30–40	Fe Rh..	480	6	2 Fe d^8 Rh d^9 Rh d^{10} s^2	2	$\overline{0,06}$	0,06	2,12	2,126	Fallot
0 11	Fe_7 Pt..	770	12	6 Fe d^8 Fe d^6 s^2 Pt d^8 s^2	$2\frac{1}{4}$	$\overline{0,06}$	0,12	2,43	2,43	Fallot
17-21	Fe_3 Ptα.	–	12	3 Fe d^8 Pt d^8 s^2	2	$\overline{0,06}$	0,12	2,18	2,184	Fallot
–	Fe_{15} Ir.	744	12	15 Fe d^8 Ir d^7 s^2	$\frac{33}{16}$	$\overline{0,06}$	0,12	2,257	2,254	Fallot
	Fe_{15}Ru.	673	10	15 Fe d^8 Ru d^8	2	0,08	0,10	2,18	2,20	Fallot
	Ni_3 Au.	45	1	2 Ni d^{10} Ni d^9 Au d^{10} s	$\frac{1}{4}$	$\overline{0,06}$	0,01	0,32	0,316	Marian
0-9	Fe_7 Al.	747	12	7 Fe d^8 Al p^3	2	0,08	0,12	2,20 (Fe)	2,19 (Fe)	Fallot
0-6	Fe_{15} Si.	748	12	15 Fe d^8 Si s p^3	2	0,08	0,12	2,20 (Fe)	2,20 (Fe)	Fallot
-	Fe_{15}Au.	767	12	15 Fe d^8 Au $^ip^3$	2	0,08	0,12	2,063 (Fe)	2,063 (Fe)	Fallot

L'état de Ni peut donc être décrit par le symbole

$$\frac{3}{4}\,\text{Ni}\ldots\ldots\ldots\ldots \quad d^{10-12i} \quad {}^{8i}s^2 \quad {}^{4i}p$$

$$\frac{1}{4}\,\text{Ni}\ldots\ldots\ldots\ldots \quad d^{8-4i} \quad s^2 \quad {}^{4i}p$$

c. Co. — Le point de Curie du cobalt hexagonal étant inobservable, nous nous adressons au cobalt γ ($\theta = 1130°$ C; $N_\theta = 24$ avec $F = 287$) dont le moment magnétique peut facilement être extrapolé à partir des Fe-Co γ (Co γ : $M_e = 1{,}74_2\ \mu_{B'}$). Avec A $= 0{,}25$ et la même A. i. vers ${}^is^2$ comme pour le nickel, on obtient $\overline{M} = 1{,}5$; $\overline{m}_s = 0{,}06$; $m_\theta = 0{,}24$, d'où $M = 1{,}80\ \mu_{B'}$, moment qu'on trouve expérimentalement par l'extrapolation des Ni-Co (0 à 60 pour 100 at.). Dans Co γ, extrapolé des Fe-Coγ, il y a donc *un déficit de moment*. Nous l'attribuons à *l'absence d'une A. i. vers* ${}^is^2$; le moment calculé sera alors simplement $M = 1{,}5 + 0{,}24 = 1{,}74_2\ \mu_{B'}$, en bon accord avec $M_e = 1{,}74\ \mu_{B'}$. Nous pouvons donc exprimer l'état électronique du cobalt par le symbole

$$\frac{3}{4}\,\text{Co}\ldots\ldots\ldots\ldots \quad d^{9-24i} \quad - \quad {}^{4i}p^6$$

$$\frac{1}{4}\,\text{Co}\ldots\ldots\ldots\ldots \quad d^{7-24i} \quad s^2 \quad {}^{4i}p^6$$

Nous trouverons cette absence d'une A. i. vers ${}^is^2$ encore souvent dans des alliages (*voir* Tableau III). Elle n'est d'ailleurs pas nécessaire pour le ferromagnétisme, comme l'A. i. vers ${}^ip$ qui engendre les interactions Φ.

d. Nous soupçonnons que les électrons, transitoirement à l'état ${}^is^2$, puissent faire des interactions caractéristiques de leur état et créer ainsi une anomalie à de très basses températures, de l'ordre de grandeur de la température de transition des supraconducteurs.

4° *Nouveau calcul du coefficient* β *et de l'unité du moment magnétique par électron*. — La valeur de la durée relative d'une A. i. élémentaire ($\beta = 0{,}010$) provient d'une extrapolation assez incertaine (*voir*

TABLEAU III.

Ex. pol. de *a-b* (pour 100).	Corps.	θ (°C).	N_θ (°C).	État de base.	$\overline{M}_b$.	m_s.	m_θ.	$\overline{M}$.	$\overline{M}_{exp}$	Auteur.
Ni-Co, 0-60 / Fe-Co, 81-92	Coγ......	1130	24	3 Co d^9	$1\frac{1}{2}$	$\overline{0,06}$	0,24	1,80	1,70	Weiss et Forrer
				Co d^7 s^2	$1\frac{1}{2}$	–	0,24	1,74	$1,74_2$	
0-17 à 25	Fe_3Co....	~18		3 Fe d^8	$2\frac{1}{4}$	$\overline{0,06}$	0,18	2,49	2,48	Weiss et Forrer
				Co d^7 s^2	$2\frac{1}{4}$	–	0,18	2,43	2,44	–
0-15 à 25	Fe_3Rh....	714	12	3 Fe d^8	$2\frac{1}{4}$	$\overline{0,06}$	0,12	2,43	2,45	Fallot
				Rh d^7 s^2	$2\frac{1}{4}$	–	0,12	2,37	2,375	–
0-5	$Fe_{15}Ni$....	750	12	14 Fe d^8 Fe d^6 s^2 Ni d^8 s^2	$2\frac{1}{8}$	–	0,12	2,245	2,24	Peschard
–	Fe_3Ni....	12		3 Fe d^8 Ni d^8 s^2	2	–	0,12	2,12	2,112	Peschard
–	$Fe_{15}Os$....	~700	10	15 Fe d^8 Os d^8	2	–	0,10	2,10	2,098	Fallot
–	Fe Pd.....	432	6	2 Fe d^8 Pd d^{10} Pd d^8 s^2	$1\frac{1}{2}$	–	0,06	1,56	1,554	Fallot
12-20	Fe_3Al...	580	8	2 Fe d^8	2	–	0,12	2,09 (Fe)	2,10 (Fe)	Fallot
				Fe d^8	–	–	0,04			–
				Al s^2 p	–	–	–			
7-12	Fe_7Si....	700	11	6 Fe d^8	–	–	0,12	2,11 (Fe)	2,08 (Fe)	–
				Fe d^8	2	–	0,08			
				Si s^2 p^2	–	–	–			Fallot
	$MnAlCu_2$.	330	4	Mn d^6 s	4	–	0,04	4,04 (Mn)	4,06 (Mn)	Coles,
				Al s^2 p	–	–	–			Hume-Rothery,
				2 Cu s	–	–	–	–	–	Meyers,
–	Mn Sb....	314	4	3 Mn d^7	$3\frac{1}{2}$	–	0,04	3,52	3,506	Guillaud
				1 Mn d^5 s^2	–	–	0,04			
				4 Sb s^2 p^3	–	–	–			

Chap. 1.2°). Le symbole pour l'état de Coγ ($A = 0,25$; $m_\theta = 0,24$) donne une nouvelle valeur $\beta = \frac{1,74_2 - 1,5}{24} = 0,0101$, confirmant bien l'ancienne valeur. Ces déterminations supposent toutefois l'exactitude de la valeur absolue des mesures magnétiques [8] et de l'unité choisie du moment magnétique par électron ($\mu_{B'} = 5\,\mu_W$).

Or, on peut déterminer β indépendamment de ces deux causes aléatoires, par la comparaison du moment du fer et du nickel, en admettant comme exact pour Fe : $A = 0$ et $a = 8 + 12 = 20$ et pour le nickel : $A = 0,25$ et $a = 6 + 4 = 10$, en supposant donc qu'il n'y a aucune autre provenance du moment magnétique.

Le moment de base et d'A. i. se trouvent, en effet, dans Fe et Ni dans des proportions différentes de sorte que la détermination de ces deux moments, faite sous des conditions identiques, donne, pour β, une valeur indépendante de la valeur absolue et une valeur μ' pour l'unité du moment magnétique par électron qui contient évidemment l'erreur de la détermination absolue.

Suivant l'extrapolation rectiligne en T^2 courante, les moments sont [8] pour Fe : $\sigma_{at} = 12\,382$ et pour Ni : $\sigma_{at} = 3380,8$. On en déduit : $\beta = 0,0101_5$ et $\mu' = 5620,_4$.

Suivant l'extrapolation rectiligne en $T^{\frac{3}{2}}$ [11], on obtient pour Fe : $\sigma_{at} = 12\,403$ et pour Ni : $\sigma_{at} = 3388,_9$. On en déduit $\beta = 0,0102_4$ et $\mu' = 5625,_1$.

Nous adoptons, pour β, la valeur moyenne $\beta = 0,0102$. Nous utiliserons néanmoins, dans les tableaux suivants, la *valeur commode* $\beta = 0,0100$.

L'erreur provoquée, de l'ordre du millième pour le moment total, ne compte guère.

La valeur moyenne de $\mu' = 5623$ qu'on devrait adopter pour la mesure des moments ferromagnétiques dépasse la valeur théorique du magnéton de Bohr $\left(\mu_B \doteq 5585\text{, déduite de la formule } \mu_B = \frac{eh}{4\pi mc}\right)$ d'environ 0,7 pour 100, excès que nous ne croyons guère pouvoir attribuer à une erreur de la détermination absolue. La question reste donc ouverte. Toutefois, la valeur du magnéton de Bohr (5585) multipliée par $(1 + \alpha)$ où α est le facteur de Sommerfeld donne 5625,7, très proche de notre valeur $\mu' = 5623$. Nous soupçonnons donc que l'unité qui convient à la mesure du moment magnétique par électron soit $\mu_B (1 + \alpha)$. Nous la désignerons par $\mu_{B'}$. Sa valeur probable est 5526 u. e. m. En conservant comme unité $\mu_{B'} = 5\,\mu_W$ avec 5528, on ne commet qu'une erreur négligeable.

5° *Interactions entre atomes magnétiques et atomes non magnétiques.* — Le paradoxe de la constance du point de Curie dans des alliages où le fer est dilué par des métaux sans moment magnétique, comme dans les Fe-Sn, Fe-Ce, s'explique maintenant aisément : les électrons du fer, activés à partir de $3\,d$ vers $^{ki}p^3$ par intermittence font des interactions avec les électrons extérieurs à l'état permanent p^3 (en partie par activation $s \to p$) des métaux non magnétiques (*voir* Tableaux II, III et IV).

Le mécanisme de l'apparition du ferromagnétisme dans les *alliages de Heussler* ($MnAlCu_2$ par exemple) peut maintenant être conçu de la manière suivante : Mn est directement entouré par 8 Cu, situés sur les diagonales du cube. Les électrons à l'état s des 8 Cu dispensent l'atome Mn d'une A. i. vers $^is^2$. L'A. i. peut se faire directement vers ^ip, permettant les interactions avec l'unique électron à l'état permanent de 4 Al (état $2s^2p^1$) qui se trouve à bonne distance (2,95 Å) dans un plan du cube. Le point de Curie à 330° C donne en effet $N_\theta = 4$ avec $F = 301°$. La question du parallélisme des moments de Mn reste ouverte.

3. **Calcul du moment dans quelques alliages.** — Nous réunissons dans les Tableaux II à V les résultats des calculs du moment et les bases sur lesquelles ils reposent. La première colonne contient les limites en pourcentage de la pente qui a servi à la détermination du moment expérimental moyen $\overline{M}_{exp}$ qui peut être comparé au moment $\overline{M}$, résultat du calcul. Le reste se comprend d'après le texte précédent.

Partout où l'état s^2 n'est pas occupé, nous avons admis un moment $m = 0{,}08\ \mu_{B'}$, par suite de l'A. i. vers $^{ki}s^2$. Dans le cas fréquent où un quart des atomes est activé vers s^2 le moment supplémentaire moyen m_s est $0{,}06\ \mu_{B'}$.

Dans les alliages composés d'atomes porteurs et non porteurs de moment (exemple Fe_7Al et MnSb) le moment moyen $\overline{M}$ et $\overline{M}_{exp}$ est rapporté aux atomes porteurs de moment (Fe et Mn).

Le Tableau II contient les *alliages ferromagnétiques normaux*, c'est-à-dire *avec* A. i. vers ^is et ^ip.

Les trois premiers alliages du Tableau III sont caractérisés par *la présence* (alliages extrapolés) ou par *l'absence* de l'A. i. vers ^is. L'A. i. vers ^is semble être assez systématiquement absente dans des alliages à surstructure ou à composition définie simple (*voir* les huit alliages restants du Tableau III).

Un certain nombre d'alliages (*voir* Tableau IV) ont un moment excédant le moment normal calculé. Nous avons essayé de les interpréter par un moment

Tableau IV.

Ex. pol. de a-b (pour 100).	Corps.	θ (°C).	N_θ (°C).	Etat de base.	$\overline{M}_b$.	m_s.	m_θ.	m_x.	$\overline{M}$.	$\overline{M}_c$.	Auteur.
–	Fe_4N...	490	6	Fe^I d^8	2	0,08	0,12	–	2,20	2,20	Guillaud
				$3\,Fe^{II}$ d^8		0,08	0,04	0,08	(Fe)	(Fe)	
Surstructure	$FeNi_3$...	610	8	Fe d^8 / 2 Ni d^{10} / Ni d^8 s^2	1	$\overline{0{,}06}$	0,08	0,08	1,22	1,208	Spielmann
–	FeCo...	~24		2 Fe d^8 / Co d^9 / Co d^7 s^2	2	$\overline{0{,}06}$	0,24	0,08	2,38	2,39	Weiss et Forrer
–	$Fe_3Pt\ \gamma$.	164	2	3 Fe d^8 / Pt d^8 s^2	2	$\overline{0{,}06}$	0,02	0,08	2,16	2,212	Fallot
0-17	Fe_3Zn..	620	8	2 Fe d^8			0,12	0,08	2,253	2,27	Fallot
				Fe d^8 / Zn s p	2	0,08	0,04	0,08	(Fe)	(Fe)	
2-6	$Fe_{15}Sn$.	767	12	15 Fe d^8	2	0,08	0,12	0,08	2,28	2,28	Fallot
				Sn s p^3	–		–	–	(Fe)	(Fe)	
2-10	Fe_7Au...	768	12	7 Fe d^8	2	0,08	0,12	0,08	2,28	2,274	Fallot
				Au $^ip^3$		–	–	–	(Fe)	(Fe)	

supplémentaire m_x, provenant d'une activation supplémentaire, provoquée peut-être par les huit voisins du fer à courte distance. Cette augmentation ne semble avoir lieu, comme M. Fallot l'a déjà remarqué, que quand le nombre atomique des voisins environnants (Co, Zn, Sn, Pt, Au) est supérieur à celui du fer. Nous n'avons aucune indication sur l'état vers lequel se fait cette A. i.

4. **Quelques cas d'antiferromagnétisme dans les alliages du fer.** — Les moments des Fe-Cr et Fe-V, étudiés par M. Fallot [11], peuvent être interprétés, en conservant pour Cr et V *le moment en accord avec leur état électronique* en admettant

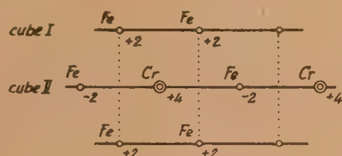


Fig. 4.

que les interactions n'ont lieu que suivant les rangées [100] et que la distance $d = 2{,}86$ Å devient une distance d'antiferromagnétisme pour les rangées contenant Fe-Cr ou Fe-V [14]. Dans Fe_3Cr ou Fe_3V on peut distinguer le cube simple I qui contient 2Fe et le cube II contenant FeCr en surstructure. Dans

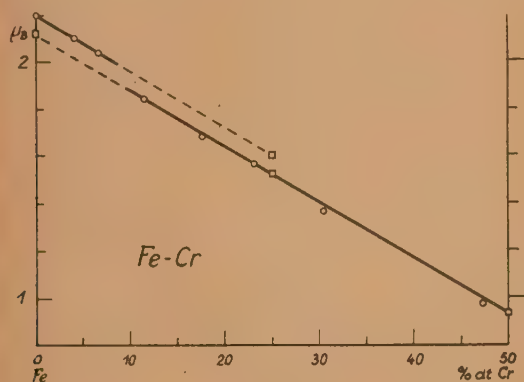


Fig. 5.

ce dernier, le moment de Cr ou de V est plus grand que celui de Fe et, puisque la résultante des moments est parallèle au champ, c'est le moment de Cr ou V qui sera parallèle et celui de Fe qui sera antiparallèle au champ (*fig.* 4).

Remarquons encore que dans les faibles pourcentages (0 à 6,25 pour 100) les atomes de Cr ou V s'adaptent dans une large mesure à l'état de Fe (absence d'une activation permanente et égalité d'A. i. vers ${}^t p$ d'où la constance du point de Curie). Si nous admettons par contre pour Fe_3Cr et Fe_3V une activation permanente vers s^2 pour Cr ou V, le moment de base de Cr restera constant (Cr d^6 et Cr d^4s^2 donnent $M_b = 4$), celui de V par contre diminuera (V d^5 : $M_b = 5$; V d^3s^2 : $M_b = 3$). Remarquons encore que dans Cr d^4s^2, V d^5 et V d^3s^2, il n'y a que des électrons solitaires; le moment doit donc *diminuer* par l'A. i., de sorte que dans FeCr par exemple le moment total moyen (0,94 $\mu_{B'}$) est plus petit que le moment de base moyen (1 $\mu_{B'}$).

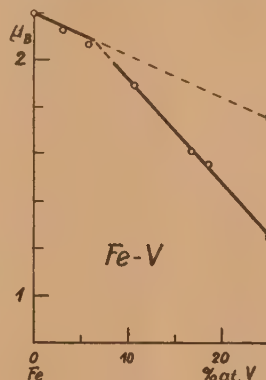


Fig. 6.

Le Tableau V donne le détail des calculs et les figures 5 et 6 la représentation graphique des moments. Le bon accord entre les points calculés et les valeurs expérimentales justifie à la fois l'hypothèse de l'antiferromagnétisme dans ces alliages et la conception de l'A. i.

Nous ajoutons au Tableau V le calcul du moment de Mn_2Sb, étudié et interprété comme antiferromagnétique par M. Guillaud [12]. Ici aussi le moment total est plus petit que le moment de base parce que l'atome Mn d^5s^2 avec son grand moment de base a un moment supplémentaire négatif et pour Mn d^7 tout le moment, y compris le moment supplémentaire positif, est orienté antiparallèlement.

5. **Activation intermittente progressive dans les alliages.** — 1° En portant le nombre N_θ des interactions dans les alliages Fe-Ni γ (les Fe-Co γ et Pt-Co γ se comportent d'une façon analogue) en fonction du titre de Ni, les points entre 27 et 50 pour 100 Ni se placent sur une droite (*fig.* 7) qui passe par l'abscisse $N_\mu = 0$ pour 23 pour 100 Ni et s'extrapole pour Fe vers $N_\theta = -6$. Le nombre N_θ est égal au nombre a_p d'A. i. élémentaires vers ${}^t p$; l'A. i. varie donc aussi d'une façon linéaire. La variation entre 0 et 23 pour 100 correspond donc à $a = 6$. Si nous admettons que l'A. i. commence au Fe γ, elle doit se faire d'abord vers un état qui ne contribue

TABLEAU V.

Ex. pol. de *a-b*. (pour 100).	Corps.	θ (°C).	N_θ (°C).	État de base.	$\overline{M}_b$.	m'_s.	m_θ.	M_{at}.	$\overline{M}$.	M_c.
				2 Fe d^8	+(2	+0,08	+0,12)	+2,20		
0-6	Vers Fe_3Cr	~760	12	Fe d^8	—(2	–	+0,12)	—2,12	1,60	–
				Cr d^6	+(4	–	+0,12)	+4,12		
				2 Fe d^8	+(2	–	+0,12)	+2,12		
A 25	Fe_3Cr	634	9	Fe d^8	—(2	–	+0,06)	—2,06	1,53	1,524
				Cr d^4 s^2	+(4	–	—0,06)	+3,94		
10-47	FeCr	467	6	Fe d^8	—(2	–	+0,06)	—2,06	0,94	0,91
				Cr d^4 s^2	+(4	–	—0,06)	+3,94		
				2 Fe d^8	+(2	+0,08	+0,12)	+2,20		
0-6	Vers F_3V	815	12	Fe d^8	—(2	+0,08	+0,12)	—2,20	1,75	–
				V d^5	+(5	—0,08	—0,12)	+4,80		
				2 Fe d^8	+(2	–	+0,12)	+2,12		
A 25	Fe_3V	770	12	Fe d^8	—(2	–	+0,12)	—2,12	1,25	1,25
				V d^3 s^2	+(3	–	—0,12)	+2,88		
				Mn d^7	—(3	+0,08	+0,03)	—3,11		
–	Mn_2Sb	277	3	Mn d^5 s^2	+(5	–	—0,03)	+4,97	0,93 (Mn)	0,93 (Mn)
				Sb s^2 p^3	–	–	–	–		

pas à la création du ferromagnétisme et pour lequel nous avions admis l'état ${}^{i}s$. Le taux $a = 6$, trouvé

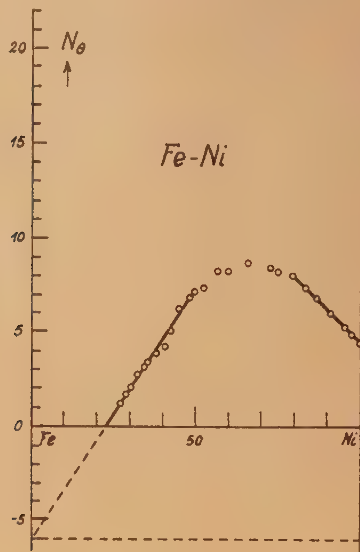


Fig. 7.

par la variation du point de Curie, correspond en effet exactement au taux nécessaire pour « remplir » l'état ${}^{4/}s^2$ dans les alliages γ avec $A = 0{,}25$, déduit du moment $m_1 = m_s = 8\,\beta\,\frac{3}{4}\,\mu_{B'}$. Ce n'est qu'en dépassant ce stade que l'A. i. peut se faire vers ${}^{t}p$ et créer par les interactions l'état ferromagnétique.

L'A. i. est donc un phénomène plus général que le ferromagnétisme, c'est le phénomène primaire; il peut conduire au ferromagnétisme, si l'A. i. se fait vers ${}^{t}p$, à condition que les distances dans le réseau se prêtent pour les interactions.

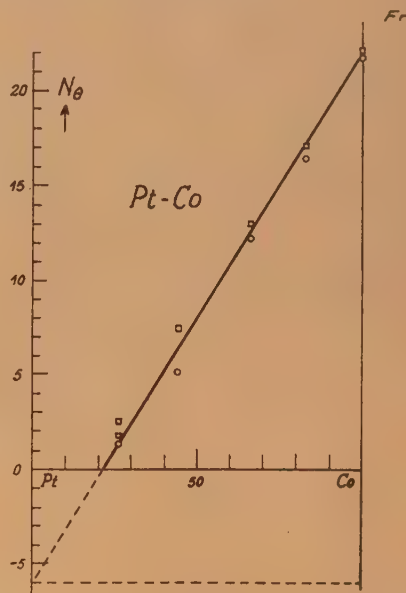


Fig. 8.

2° *Une conclusion concernant le champ moléculaire négatif.* — La figure 9 donne, d'après Peschard [7], les points de Curie paramagnétiques des Fe-Ni. Elle montre une faible variation pour les θ_p positifs et une forte variation pour les θ_p négatifs. Nous interprétons cette différence de l'allure de la manière suivante :

Dans Feγ pur, il y a un fort champ moléculaire négatif qui provient d'une *action mutuelle directe des moments de base.* L'A. i. progressive vers ${}^{i}s^{2}$ diminue

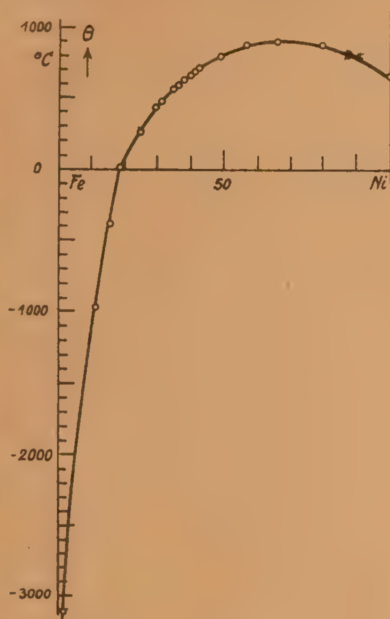


Fig. 9.

l'influence mutuelle négative et *l'élimine complètement*, au moment où l'A. i. vers ${}^{i}s^{2}$ est complète, d'où le point de Curie situé au zéro absolu. Ce point atteint, l'A. i. se fera dorénavant vers ${}^{i}p$ en créant le ferromagnétisme par suite des interactions Φ.

6. **Calcul de la constante de Curie.** — 1° La constante de Curie dépend du nombre Δ des paires d'électrons à l'état $3\,d$ entamées. Nous utiliserons ici pour le coefficient β la valeur 0,0102 et désignons par N_e le nombre d'électrons solitaires à l'état $3\,d$ et par C_e la constante de Curie [basée sur la valeur $p\mu_{B'}\,(1+\alpha)$ comme unité = 5626 u. e. m.] pour un état, caractérisé par N_e. D'après Langevin $C = \frac{\mu^2}{3R}$. Avec $\mu^2 = 4\,s\,(s+1) = N_e\,(N_e+2)$, on aura, pour $N_e = 1, 2, 3, \ldots$, les constantes de Curie $C_1 = 0{,}3807$, $C_2 = 1{,}0152$, $C_3 = 1{,}9033$, $C_4 = 3{,}0453$ et $C_5 = 4{,}4411$. Nous désignons encore par C^b la constante de Curie *sans* A. i., par C^a la constante de Curie *pendant* l'A. i., par a et β le nombre et la durée relative des A. i. élémentaires, par $n = \frac{a}{\Delta}$ le nombre de fois que le nombre Δ de paires sont entamées par période T, par ${}^{i}C = n\beta\,C^a$ la constante de Curie partielle, correspondant au temps occupé par l'A. i., par $C^{b-i} = (1 - n\beta)\,C^b$ la constante de Curie partielle, correspondant au reste du temps et par C_Σ la somme des constantes de Curie partielles :

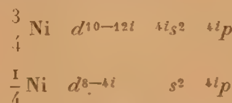
$$C_\Sigma = n\beta C^a + (1 - n\beta)C^b.$$

a. Le calcul de la constante de Curie du fer est relativement simple, parce que tous les atomes sont dans le même état de base d^8; donc $N_e = 2$ et $C^b = C_2$. Nous étions conduit à admettre au Chapitre II que *pendant la durée* de l'A. i. toutes les paires à l'état d sont entamées; donc $\Delta = 3$ et $C^a = C_5$. L'état ferromagnétique avait donné $a = 20$; donc $n = \frac{a}{\Delta} = \frac{20}{3}$. La durée de l'A. i. est donnée par $n\beta$. La constante de Curie partielle ${}^{i}C$ est donc donnée par ${}^{i}C = n\beta\,C^a = 0{,}302$. Pour le reste du temps $(1 - n\beta)$ où Fe n'est pas activé, la constante de Curie partielle est

$$C^{b-i} = (1 - n\beta)C^b = 0{,}943.$$

C_Σ, calculé est donc 1,245, valeur très proche (déficient de 1 pour 100) de la constante de Curie expérimentale 1,26, trouvée par extrapolation des Fe-Sn et Fe-Si par Néel [15], des Fe-V par Sucksmith [16] et des Fe-Al par Fallot [17].

b. La constante de Curie du nickel. — Dans Ni, dont l'état est symbolisé par



$$\tfrac{3}{4}\,\mathrm{Ni}\quad d^{10-12i}\quad {}^{4i}s^{2}\quad {}^{4i}p$$

$$\tfrac{1}{4}\,\mathrm{Ni}\quad d^{8-4i}\quad s^{2}\quad {}^{4i}p$$

la constante de Curie de l'ensemble se compose des constantes de Curie partielles de chaque espèce d'atomes. En raccourci : pour les trois quarts des atomes $C^b = 0$; $\Delta = 3$; $C^a = C_3$: $a = 12$; donc $n = 4$. D'où ${}^{i}C = 4.\ C_3.\ \frac{1}{4} = 0{,}0582$. L'état d^{10} restant est dépourvu de moment. Pour le quart des atomes à l'état $d^{8-4i}\,s^2\,{}^{4i}p$ $C^b = C_2$; $\Delta = 1$, $C^a = C_3$; $a = 4$; donc $n = 4$. D'où ${}^{i}C = 4.\ C_3.\ \frac{1}{4} = 0{,}019$ et pour le reste du temps,

$$C^{b-i} = (1 - 4\beta)\,C_2\,\frac{1}{4} = 0{,}2434.$$

D'où $C_\Sigma = 0{,}3210$. Aussi ici la constante calculée s'approche de très près de la valeur expérimentale 0,323 bien connue.

Dans le cobalt, où un calcul analogue donne $C_\Sigma = 1{,}087$, déficitaire de 11 pour 100, intervient peut-être, comme dans les sels de cobalt, un moment orbital.

Les concordances suffisantes entre les valeurs calculées et expérimentales des constantes de Curie pour le fer et le nickel montrent que les hypothèses de l'A. i., énoncées au Chapitre II et conçues pour l'état ferromagnétique, permettent aussi de calculer

les constantes de Curie de l'état paramagnétique, quand il n'y a pas de moment orbital.

2° *Interprétation de la multiplicité des moments dans les paramagnétiques.* — Rarement les constantes de Curie des paramagnétiques correspondent à celles données par un nombre entier d'électrons solitaires à l'état *d*. Dans un certain nombre de cas, quand l'excès n'est pas donné par un moment orbital superposé, on peut admettre aussi une A. i. et interpréter ainsi la multiplicité des moments des paramagnétiques. Sans entrer dans le détail des calculs, nous pouvons affirmer que les trois groupes des constantes de Curie prédominants de l'ion bivalent du cuivre sont étroitement groupés autour de celles, calculées par $\Delta = 2$ (A. i. vers ${}^i s^2$) et $n = 2$, 4 et 8, nombres du même ordre de grandeur que dans les ferromagnétiques. Par une telle A. i. s'interprètent aussi les moments déficients de Fe^{3+} et Mn^{2+} où un moment orbital est exclu.

L'existence de l'A. i. est donc un fait plus général, non limité aux ferromagnétiques. L'apparition d'un champ moléculaire positif dans les éléments et alliages ferromagnétiques n'est qu'un effet secondaire de l'A. i.

7. **Proposition d'un mécanisme d'A. i.** — Si l'A. i. élémentaire vers ${}^i p$, étant un phénomène périodique de courte durée ($\beta = 0{,}01$), était distribuée au hasard au sein d'un cristal, la probabilité de réussir des interactions Φ serait insignifiante. Nous suggérons ici un mécanisme qui réunit la propagation de l'état activé sur une chaîne linéaire avec la possibilité de créer les interactions (voir *fig.* 10).

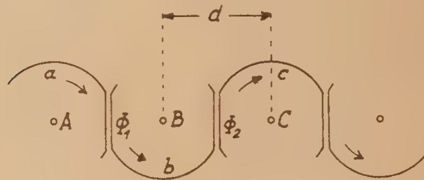


Fig. 10.

Considérons l'atome A comme activé à un moment donné; son électron *a* transitoirement à l'état ${}^i p$ se meut dans un plan du cube vers l'atome B, où il provoque l'A. i. $d \to {}^i p$ de l'électron *b* qui fera, avec l'électron *a* dans le même état ${}^i p$, une interaction Φ de durée correspondant à un angle $\nu . \alpha$ ($\nu = \frac{F}{14°}$ et $\alpha = \frac{1}{137}$, *voir* Chap. I). Après l'interaction, l'électron *a* rentre à l'état *d* et l'électron *b* qui reste activé continue le jeu avec l'atome C et ainsi de suite. Ce phénomène se répète à des distances bien définies; la distance entre les atomes, activés en même temps, soit *D*. Puisque chaque atome fait ainsi des interactions avec deux voisins dans un plan, le phénomène décrit correspond par définition à $N_\theta = 2$. Arrivées au bout du cristal, ces ondes d'activation sont réfléchies et les phénomènes se produisent symétriquement dans les deux sens.

Si l'activation de l'électron *b* commence exactement au début du phénomène Φ_1 et si elle cesse exactement à la fin de Φ_2, le rapport ρ entre la durée effective de l'activation et la durée de passage de l'onde de l'atome A à l'atome B (à la distance *d*) est pour le fer où $F = 301°$ (donc $\nu = 21{,}5$)

$$\rho = \frac{137 + 2.21{,}5}{137} = 1{,}314.$$

La durée moyenne d'activation intermittente élémentaire (correspondant à $N_\theta = 1$) est donnée par $\rho \frac{d}{D}$. Or, elle peut être mesurée magnétiquement par le moment correspondant $m = \beta\mu_B$. Nous pouvons ainsi déterminer la distance minima *D* de notre modèle, par $\rho \frac{d}{D} = \beta$; d'où

$$\frac{D}{d} = \frac{\rho}{\beta} = \frac{1{,}314}{0{,}0102} = 129.$$

Puisque ce nombre est peu inférieur à $137 = \frac{1}{\alpha}$, nous procédons maintenant en sens inverse et admettons que le rythme de l'A. i. soit donné par la constante universelle α. Avec $\beta = 0{,}0102$, ρ serait $\frac{\beta}{\alpha} = 1{,}40$ (1), ce qui signifierait que l'activation commence un peu avant le début de Φ_1 et finit un peu après la fin de Φ_2 (voir *fig.* 9).

Signalons comme *conséquence de ce modèle* que la distance $D = \frac{d}{\alpha}$ ne peut s'installer régulièrement dans un cristal que si les longueurs des chaînes sont un multiple entier de la demi-longueur d'onde $\frac{D}{2}$. Autrement dit, des cristaux de dimensions multiples de $\frac{D}{2} = \sim \frac{d}{2\alpha}$ auront une stabilité plus grande que des cristaux de dimensions quelconques.

Dans de tels cristaux, le croisement des ondes d'activation se ferait toujours sur les mêmes atomes qui occupent ainsi une place privilégiée. Ceci pourrait donner lieu à la production d'un réseau en micro-mosaïque.

Résumé. — D'après l'ensemble de cette recherche, la nouvelle conception de l'état électronique des ferromagnétiques est la suivante :

Le ferromagnétisme des éléments et alliages est causé par les interactions entre les électrons qui ne

(1) Sans les complications, dues au croisement des ondes d'activation sur un atome donné, le coefficient pourrait être déterminé par $\beta = \sqrt{2}\,\alpha$.

sont à l'état $4p$ que par une activation intermittente (A. i.) à partir d'électrons à l'état $3d$. Dans le cas normal, l'A. i. se fait d'abord vers $4s^2$ et ensuite vers $4p$; ne peuvent donc être ferromagnétiques que les corps où l'A. i. est assez forte pour être faite vers $4p$. Dans certains cas (surstructure et alliages ferromagnétiques avec métaux non magnétiques), l'A. i. vers $4s^2$ fait défaut. La durée d'une A. i. élémentaire est donnée par le coefficient $\beta = 0,0102$.

Le moment d'un ferromagnétique se compose d'un moment de base, donné par l'état fondamental ou par un état d'activation permanente vers s^2 et un moment supplémentaire m correspondant aux lacunes provoquées par l'A. i. Le moment m_s correspondant au « remplissage » par A. i. d'un état s^2 est égale à $8\beta\mu_B$. Le moment m_0 correspondant à l'A. i. vers $4p$ est en relation avec le point de Curie θ, puisque c'est à cet état que les électrons sont en interactions avec ceux des atomes voisins et puisque θ dépend du nombre N_0 de ces interactions.

Certains faits (A. i. vers s^2, sans action sur θ et l'existence d'une A. i. dans les paramagnétiques) prouvent que l'A. i. est un fait plus général, ne conduisant pas nécessairement au ferromagnétisme.

Les moments magnétiques des alliages Fe-Cr et Fe-V sont interprétés par un antiferromagnétisme entre Fe et Cr ou Fe et V, avec superposition de l'A. i.

On propose finalement un mécanisme de propagation d'une onde d'activation suivant des chaînes linéaires qui permet l'installation des interactions malgré la courte durée de l'A. i. élémentaire.

Question de M. Brœder. — Quel mécanisme pourrait être responsable de cette activation intermittente ?

Réponse de M. Forrer. — L'activation intermittente est probablement causée par les voisins dans le réseau cristallin. En effet, le nombre a des activations intermittentes élémentaires est souvent un multiple simple (2 par ex.) du nombre des voisins dans un plan pour l'activation vers l'état s ou p pour le fer.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] FORRER R. — *J. Phys. Rad.*, 1939, **10**, 432 et 1940, **1**, 74; Le magnétisme, 1939, t. II, 165.
[2] FORRER R. — *J. Chim. Phys.*, 1949, **46**, 561.
[3] TAGLANG P. — *C. R. Acad. Sc.*, 1949, **228**, 705 et 1949, **229**, 914. *Thèse*, Strasbourg, 1950.
[4] MEYER A. — *C. R. Acad. Sc.*, 1949, **228**, 1934 et 1949, **229**, 707. *Thèse*, Strasbourg, 1950.
[5] FORRER R. — *J. Phys. Rad.*, 1938, **9**, 387.
[6] ALDER M. — *Thèse*, Zurich, 1916.
[7] PESCHARD M. — *Rev. Métall.*, 1925, **22**, 490, 581, 663.
[8] WEISS P. et FORRER R. — *Ann. Physique*, 1929, **12**, 279.
[9] SADRON Ch. — *Ann. Physique*, 1932, **17**, 371.
[10] MARIAN V. — *Ann. Physique*, 1937, **7**, 459.
[11] FALLOT M. — *Ann. Physique*, 1936, **6**, 305 et 1938, **10**, 291.
[12] GUILLAUD Ch. — *Thèse*, Strasbourg, 1943; *Ann. Physique*, 1949, **4**, 671.
[13] FORRER R. — *C. R. Acad. Sc.*, 1950, **230**, 1254; *Ann. Physique* (Sous presse).
[14] FORRER R. — *C. R. Acad. Sc.*, 1950, **230**, 1584; *Ann. Physique* (Sous presse).
[15] NÉEL L. — *Ann. Physique*, 1932, **18**, 5.
[16] SUCKSMITH W. — *Nature*, 1937, **140**, 970.
[17] FALLOT M. — *J. Phys. Rad.*, 1944, **5**, 153.

MOMENTS ATOMIQUES ET POINTS DE CURIE DES ALLIAGES ISOÉLECTRONIQUES, CUBE A FACES CENTRÉES DU GROUPE DU FER

Par P. TAGLANG,
Institut de Physique, Strasbourg.

Sommaire. — L'étude magnétique d'alliages isoélectroniques du groupe du fer cristallisant dans le réseau du cube à faces centrées permet de mettre en évidence une variation linéaire du point de Curie en fonction du moment absolu. Par extrapolation vers $\theta = 0$, des droites obtenues pour différents titres électroniques moyens on arrive à distinguer, dans le moment ferromagnétique observé, deux parties :

1° un moment extrapolé, indépendant du point de Curie, mais variable avec le titre électronique; la variation est de $1 \mu_B$ par électron;

2° un moment supplémentaire, fonction du point de Curie. Ce résultat est en accord avec la théorie de l'équilibre d'ions énoncée par L. Néel.

Introduction. — Les données expérimentales sur les moments atomiques moyens et les points de Curie ferromagnétiques du système Fe-Co-Ni sont assez nombreuses. Néanmoins, leur interprétation est rendue très difficile par suite de la grande complexité des résultats expérimentaux. En particulier, aucun moment expérimental ne fait apparaître l'unité fondamentale du moment magnétique : le magnéton de Bohr.

Dans un essai d'interprétation des moments atomiques du groupe du fer [1], R. Forrer fut amené à distinguer deux parties du moment :

1° un moment de base indépendant du point de Curie, mais variable avec le titre électronique $\overline{Z}$, obtenu en admettant pour les alliages une activation moyenne uniforme de $3d \rightarrow 4s$ de 0,5 électron par atome; cette activation diminuerait dans la région voisine du fer et n'existerait pas pour le fer;

2° un moment supplémentaire, relativement plus faible, variable avec la composition de l'alliage et en relation simple avec le point de Curie.

L'étude de séries d'alliages à titre électronique moyen Z constant nous a permis l'étude expérimentale de ces deux parties de moment. Nous appellerons ces alliages : alliages isoélectroniques. Par exemple, une série d'alliages isoélectroniques de titre électronique moyen 27, sera obtenue en mélangeant, en proportions variables du Co et du FeNi à 50 pour 100 at. de Fe. Pour deux alliages isoélectroniques, le moment de base, variable uniquement avec le titre électronique, sera le même; les différences de moments observées seront dues à la variation du moment supplémentaire en relation avec θ. Par extrapolation vers $\theta = 0$ de la courbe représentant θ en fonction du moment, nous définirons le moment extrapolé $\mu_{\theta=0}$ indépendant de θ. L'étude de plusieurs séries à titres électroniques différents nous a permis de mettre en évidence la variation du moment $\mu_{\theta=0}$ en fonction de Z. Cette étude exige des mesures très précises, les différences des moments d'alliages de même titre électronique étant très faibles.

Préparation des alliages. — Les alliages isoélectroniques ont été préparés par fusion sous vide dans un four H. F. à partir de deux alliages-mères dont la composition a été soigneusement contrôlée au préalable. Les moments magnétiques ont été déterminés avec une grande précision (erreur $< 1/1000^e$) par la méthode d'extraction en utilisant un électroaimant à axe vertical. L'appareil d'extraction a été mis au point pour réduire l'effet des images magnétiques qui, dans les champs les plus intenses (27 000 gauss environ), n'atteignent que 5 pour 100. Le moment magnétique absolu a été obtenu par extrapolation vers $H \rightarrow \infty$ et $T \rightarrow 0°$ K en admettant que l'aimantation est une fonction linéaire de $\frac{1}{H}$ et de T^2.

Les θ ont été mesurés au moyen d'un appareil construit par R. Forrer qui permet de tracer, par

points, une courbe donnant en abscisse la température et en ordonnée l'aimantation. L'appareil (échelle des températures) a été étalonné par la mesure des θ du Ni très pur (358° C), du fer du carbonyle (770° C) et de la magnétite pure (580° C).

Résultats expérimentaux. — Nous avons étudié la variation de θ en fonction du moment ferromagnétique d'alliages de quatre séries isoélectroniques à titres électroniques respectifs : 26,85, 27, 27,2 et 27,5. Pour cette dernière série, des précautions particulières ont été prises pour éviter la formation de surstructures. Les résultats de nos expériences, ainsi que ceux non publiés obtenus par Forrer et Spielmann en 1939 avec l'ancienne installation de l'Institut de Physique sont rassemblés dans les tableaux suivants :

Titre électronique 26,85 (*fig.* 1).

Composition (pour 100). Fe.	Co.	Ni.	σ_{at} (C. G. S).	μ (μ_B).	θ (°K).
15	85	0	181,9	1,905	1300
			181,1	1,896	1280
25,9	63,2	10,9	180,8	1,881	1156
36,6	41,8	21,6	179,6	1,857	1002
50,73	13,53	35,74	177,8	1,823	810
57,5	0	42,5	175,9	1,797	683
			176,6	1,804	670

$\overline{\mu}_{\theta=0} = 1,695\ \mu_B$

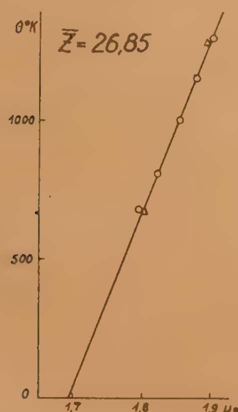


Fig. 1.

En portant pour chaque titre électronique les θ en fonction des moments nous obtenons des courbes, rectilignes aux erreurs d'expérience près. Par extrapolation des droites ainsi obtenues vers $\theta = 0$, nous obtenons un moment extrapolé $\mu_{\theta=0}$ indépendant de θ, mais variable avec le titre électronique moyen $\overline{Z}$. Ce moment $\mu_{\theta=0}$ est entaché d'une

Titre électronique 27,0 (*fig.* 2).

Composition (pour 100). Fe.	Co.	Ni.	σ_{at} (C. G. S.).	μ (μ_B).	θ (°K).
50	0	50	162,2	1,662	835
			162,8	1,679	820
			162,5	1,664	824
			163,3	1,673	810
			163,0	1,670	830
			162,8	1,669	785 (*)
43,1	13,8	43,1	162,6	1,674	920
41,7	16,6	41,7	163,9	1,684	902 (*)
37,5	25	37,5	163,6	1,690	954 (*)
35	30	35	163,2	1,688	1010
33,3	33,3	33,3	163,7	1,691	1005 (*)
25,0	50	25,0	164,2	1,708	1111 (*)
24,5	49	24,5	163,7	1,704	1120
20,2	59,6	20,2	163,9	1,710	1185
16,6	66,8	16,6	164,5	1,720	1211 (*)
12,6	74,8	12,6	164,3	1,722	1255
12,5	75,0	12,5	164,8	1,727	1279 (*)
			164,3	1,722	1275
			164,9	1,728	1274
			164,9	1,728	1262
			164,7	1,726	1268

$\overline{\mu}_{\theta=0} = 1,56\ \mu_B$

(*) Forrer-Spielmann.

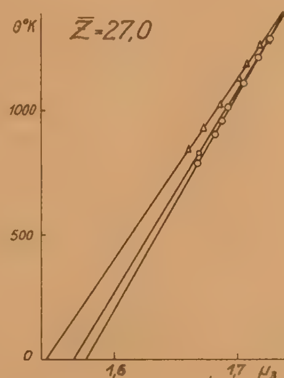


Fig. 2.

erreur relativement grande pour les raisons suivantes :

1. L'extrapolation est lointaine, les parties des droites accessibles à l'expérience ne faisant que 50 pour 100 environ de l'extrapolation.

2. Une petite erreur sur l'isoélectronicité des alliages entraîne une variation de la pente des droites, d'où une erreur plus grande sur $\mu_{\theta=0}$.

En admettant que cette extrapolation linéaire soit permise, nous pouvons distinguer dans les moments

Titre électronique 27,2 (*fig.* 3).

Composition (pour 100). Fe.	Co.	Ni.	σ_{at} (C. G. S.).	μ (μ_B).	θ (°K).
6	68	26	144,7	1,521	1252
			144,9	1,523	1260
			145,1	1,525	1240
			145,1	1,525	1260
13,05	53,9	33,05	144,8	1,513	1184
20,37	39,26	40,37	144,6	1,507	1099
34,4	11,2	54,4	143,9	1,488	913
40	0	60	143,9	1,483	863
			142,5	1,469	875
			143,1	1,475	870
			142,6	1,470	880

$\overline{\mu_{\theta=0}} = 1,36\ \mu_B$

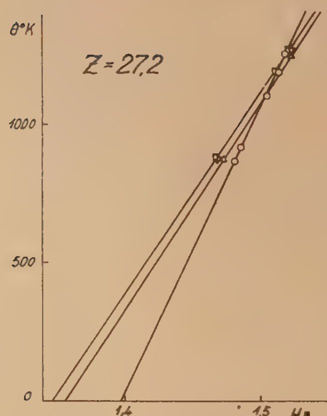


Fig. 3.

Titre électronique 27,5 (*fig.* 4).

Composition (pour 100). Fe.	Co.	Ni.	σ_{at} (C. G. S.).	μ (μ_B).	θ (°K).
0	50	50	114,2	1,203	1142
			114,7	1,208	1140
			114,7	1,208	1150
7,9	34,2	57,9	113,8	1,193	1050
13,9	22,2	63,9	114,0	1,189	999
25,0	0	75,0	113,0	1,173	883
			113,0	1,173	875
			113,3	1,176	900

$\overline{\mu_{\theta=0}} = 1,06\ \mu_B$.

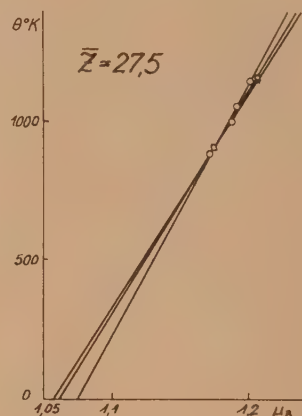


Fig. 4.

atomiques des alliages ferromagnétiques étudiés, deux parties distinctes, dues toutes les deux au spin des électrons solitaires de la couche $3\,d$ [2].

1° Le moment extrapolé $\mu_{\theta=0}$ indépendant du point de Curie. C'est le moment ferromagnétique qu'aurait un alliage, de même titre électronique sans champ moléculaire.

2° Un petit moment supplémentaire μ_θ, proportionnel au point de Curie. L'existence de ce moment supplémentaire indique que le ferromagnétisme en soi est lié à une activation supplémentaire $3\,d \rightarrow 4s$ ou $4p$.

En portant les moments extrapolés $\mu_{\theta=0}$ en fonction du titre électronique $\overline{Z}$, nous obtenons une droite (*fig.* 5) dont la pente est de $-1\ \mu_B$ par électron. Le moment extrapolé s'annule pour un titre de 28,56. En admettant qu'à la saturation absolue les spins des électrons solitaires $3\,d$ sont totalement orientés et contribuent à raison de $1\ \mu_B$ au moment total, il en résulte que les alliages étudiés présentent, sans champ moléculaire, une activation moyenne $3\,d \rightarrow 4s$ ou $4p$ constante et égale à 0,56 électron par atome. Cette valeur est

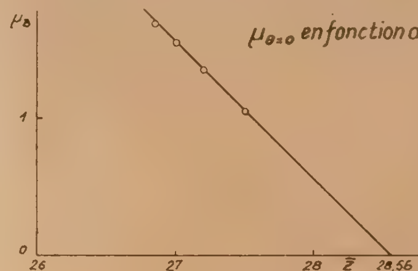


Fig. 5.

en bon accord avec la valeur trouvée pour la disparition du ferromagnétisme par Alder [3], Sadron [4] et Marian [5] dans l'étude des alliages du Ni.

Pour interpréter ces résultats, on peut reprendre la suggestion de l'équilibre dynamique de L. Néel [6] en tenant compte de l'énergie d'interaction. Les

calculs de L. Néel ne faisant pas intervenir cette énergie ne sont applicables qu'à notre moment extrapolé $\mu_{\theta=0}$; sous cette condition, ils sont en parfait accord avec nos résultats expérimentaux. L'existence de l'énergie d'interaction produira une faible variation des conditions d'équilibre, variation qui entraînera le moment supplémentaire μ_0.

Question de M. Néel. — N'est-il pas possible également d'interpréter ces résultats au moyen de la théorie des bandes ?

Réponse de M. Taglang. — Nos expériences ne sont pas en contradiction avec la théorie des bandes. Les courbes $\theta = f(\mu)$ ne sont pas des droites dans cette hypothèse : elles s'incurvent de telle façon que pour $\theta = 0$ le moment devienne nul.

Remarque de M. Stoner. — Je félicite M. Taglang de ses expériences très précises qui ont donné des résultats très intéressants et très importants. On peut toutefois se demander si la ligne droite qu'il a trouvée pour les moments extrapolés (après des extrapolations assez lointaines) et si la pente de cette droite ont une signification théorique fondamentale : une théorie satisfaisante des variations du moment est extrêmement ardue. Néanmoins, les résultats élégants de M. Forrer demandent qu'on examine avec soin les hypothèses qu'il a introduites.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] Forrer R. — *J. Physique Rad.*, 1940, **1**, 74.
[2] Meyer A. — *C. R. Acad. Sc.*, 1949, **229**, 707.
[3] Alder M. — *Thèse*. Zurich, 1916.
[4] Sadron Ch. — *Thèse*, Strasbourg, 1932; *Ann. Physique*, 1932, **17**, 371
[5] Marian V. — *Thèse*, Strasbourg, 1936; *Ann. Physique* 1937, **7**, 459.
[6] Néel L. — *Le Magnétisme*, 1940, vol. II, 105.

ON FERROMAGNETISM, PARAMAGNETISM AND COHESIVE ENERGY OF TRANSITION METALS AND THEIR ALLOYS

By T. G. OWE BERG,
Avesta (Sweden).

Sommaire. — La représentation usuelle du moment magnétique μ des alliages binaires en fonction du nombre atomique ou de la densité électronique est étendue aux composés intermétalliques. A cet effet, le nombre S des électrons d « unpaired » de l'atome métallique, qui est égal à μ, est exprimé en une fraction ν du nombre S^0 des électrons célibataires (unpaired) de l'atome libre, donnant $\mu = \nu \sum_r S_r^0 (M_r)$, (M_r) étant la fraction atomique de l'élément M_r de l'alliage. La fonction $\nu = f(Z)$, Z étant le numéro de groupe fractionnel $Z = \sum_r Z_r (M_r)$ de l'alliage, est calculée à partir des données expérimentales. La formule est appliquée à des alliages binaires pour lesquels des observations expérimentales sont disponibles. Dans le cas des alliages binaires du fer, la formule est applicable dans un domaine α, qui est regardé comme contenant des solutions solides parfaites. Dans un domaine suivant α', contenant une phase « métastable », μ suit une courbe de simple dilution. L'extension de ce domaine est $\frac{20}{N-2}$ pour 100 atomique, N étant le nombre des électrons cohésifs de l'élément d'alliage. Suivant le domaine α', un composé intermétallique se forme.

Le nombre d'électrons cohésifs N est égal à la somme des nombres d'électrons s et d'électrons d couplés (paired), $N = 2 + (1-\nu) S^0$. Les énergies de cohésion L observées des métaux de la quatrième période donnent $L = 25\, N$ kcal : mol. Comme $L_T = L_0 - \int_0^T C_p \, dT$, le nombre d'électrons cohésifs à la température T peut être supposé $N_T = N_0 - \frac{1}{25} \int_0^T C_p \, dT$ et, par conséquent, $S_T = S_0 + \frac{1}{25} \int_0^T C_p \, dT$.

Cette formule est utilisée pour le calcul de S à des températures élevées qui est introduit dans la formule de la susceptibilité paramagnétique, donnée sous la forme $\chi = \dfrac{n \mu_B^2 S(S+2)}{k \left[T - \dfrac{\Theta}{\sqrt{\dfrac{S(S+2)}{3}}} \right]}$.

Cette formule est appliquée à la susceptibilité du nickel et les valeurs calculées de χ sont comparées aux valeurs expérimentales de Fallot. La formule empirique $\chi - a = \dfrac{C}{T - \Theta}$ est déduite comme une approximation de cette formule.

1. **Introduction.** — The usual representation of the magnetic moments μ of binary alloys as a function of the electron density, represented by, for instance, the group number Z, is very useful in some applications. In fact, most of the results of section 3 can be derived from the function

$$\mu = F(Z). \qquad (1)$$

However, its applicability is limited to ideal solid solutions, e. g. it is not applicable to intermetallic compounds. Furthermore, it says nothing of the mechanism by which the magnetic moment varies with the electron density.

It is possible, however, as will be shown in the following, to express the function (1) in a way that accounts for intermetallic compounds as well and that gives some information on the role of the d electrons in ferromagnetic substances.

The magnetic moment μ at 0° K and infinite field strength per atom of the substance expressed in multiples of the Bohr magneton is equal to the number of unpaired d electrons S. In an alloy of elements M_r of atomic fractions (M_r), the magnetic moment is

$$\mu = S = \sum_r S_r (M_r). \qquad (2)$$

In a metallic substance the number of unpaired electrons S may be expressed as a fraction ν of the

number of unpaired electrons in the free atom S^o,

$$S = \nu S^0 = \nu \sum_r S_r^0 (M_r). \tag{3}$$

The fraction ν can be expressed as a function of the electron density, represented by the group number Z,

$$\nu = f(Z) \tag{4}$$

where

$$Z = \sum_r Z_r (M_r). \tag{5}$$

Since, for a solid solution, S^o is a function of Z,

$$S^0 = \varphi(Z), \tag{6}$$

we obtain (1) after elimination of ν and S^o, i. e.

$$\mu = f(Z)\,\varphi(Z) = F(Z).$$

For an intermetallic compound, however, S^o is not given by (6) but depends on the mechanism by which the compound is formed. It has been suggested by Foëx [1] that in the intermetallic compounds of Si with transition metals the Si atoms " give off " their two p electrons to the holes in the d shell of the transition metal atoms. Hence, for Fe_3Si,

$$S^0 = 4(\mathrm{Fe}) - 2(\mathrm{Si}) = 2{,}5. \tag{7}$$

For a solid solution of the same composition, S^o would be $4\,(\mathrm{Fe}) = 3$. In section 3 this scheme will be applied to the compounds Fe_3Si, Fe_3Al, and Fe_2Ni. The computed values of the magnetic moments of these compounds are in satisfactory agreement with observation.

The function $\nu = f(Z)$ will be determined from experimental data in section 2.

We will now turn to the physical significance of the function ν.

The free atom of a non-transition metal may be described in terms of electron shells. The valence, s, electrons occupy an incomplete shell exterior to the last completed inert gas shell. When such atoms are brought together in the metal, at distances smaller than the diameter of the s shell, the s electrons of neighbour atoms will interact very considerably. In fact, it is no more possible to associate them with individual atoms, but they will form an electron community shared by the neighbour atoms. The cohesion of the metal is due to this electron community. The electrons inside the inert gas shell are little affected by the neighbour atoms.

The free atom of a transition element contains, in addition to the valence electrons and the complete inert gas shell, an incomplete d shell. The diameter of the d shell can be computed from formulae given by Slater [2]. The d shell is considerably larger than the inert gas shell, and the sum of the radii of d and s shells is greater than the distance between neighbour atoms in the metal. Hence, in the metal, the d and s electrons of neighbour atoms will interact as well as do the electrons. This interaction is generally referred to as an overlap between s and d energy bands in the metal.

In the free atom of a transition element the d shell contains electrons of two spin directions. As the d shell is gradually built up, the first 5 electrons enter with one spin direction and the following 5 electrons with the opposite spin direction. The number of unpaired spins is, thus $S^o = n$ or $S^o = 10 - n$ depending upon whether $n \lessgtr 5$. The effect of the s-d interaction referred to is to reduce the number of unpaired spins. The function ν defined by (3) is a measure of the overlapping of s-d energy bands. Since $S = \nu S^o$ d electrons remain unpaired in the metal, $(1 - \nu) S^o$ d electrons have become paired due to the s-d interaction.

In the overlap region, s and d electrons can not be distinguished. Since it is part of the s band, all its electrons may be looked upon as s electrons. Since it is also part of the d band, all its electrons may be looked upon as d electrons. We may, therefore, consider them as s or d electrons depending upon from which point of view we regard them. However, any way we look at them, they belong to the electron community. Hence, due to the s-d interaction $(1 - \nu) S^o d$ electrons enter the electron community which is, thus, formed by the s electrons plus $(1 - \nu) S^o$ d electrons. Since the cohesion of the metal is effected by the electron community, we have, therefore, on the average and supposing the number of s electrons is two per atom,

$$N = 2 + (1 - \nu) S^0 \tag{8}$$

binding electrons per atom, i. e. N electrons per atom in the electron community.

It should be emphasized that from the point of view discussed above, it is immaterial, if the $(1 - \nu) S^o$ electrons are looked upon as d electrons or s electrons. Important is only that they become paired in the metal, i. e. that they do not contribute to the magnetic moment, and that they act as binding electrons.

It is customary to assume that part of the d electrons become paired by s electrons entering the d holes. Thus, in metallic iron, the number of unpaired d electrons being 2.2, the number of s electrons should be 0.2. On this assumption we would have 0.2 s electrons, 1.8 s electrons turned into d electrons and 1.8 d electrons paired by the s electrons. This gives a total of $0.2 + 1.8 + 1.8 = 3.8$ electrons involved in the cohesion due to their being s electrons or to their being engaged in the pairing.

For our purpose this assumption is of little significance, since we are interested in two electronic properties only : the magnetic moment and the cohesive energy. In metallic iron we have, thus,

$N = 2 + (4 - 2.2) = 3.8$ binding electrons and 2.2 unpaired d electrons. If the 3.8 binding electrons are s or d electrons is of little importance from this point of view.

It will be shown in section that the experimental values of the cohesive energy L of the elements of the fourth period can be expressed by the simple formula

$$L = 25N \text{ kcal : g atom}, \qquad (9)$$

N being the number of binding electrons given by (8) for the transition elements and the number of valence electrons for the non-transition elements.

In section 3 a further instance will be given showing the significance of the formula (8). There is in most binary systems of iron a region in which the added metal acts effectively as a diluent on the magnetic moment. The extension of this region is

$$\frac{20}{N-2} \text{ atom } \%. \qquad (10)$$

In many cases the value of N suggests itself, e. g. 3 for Al, 4 for Si, 5 for V, 7 for Mn. In order that the alloys of iron with Ni, Pt, Rh comply with (10) it is necessary to take N from (8).

So far we have considered conditions at absolute zero only. At higher temperatures the cohesive energy decreases according to the formula

$$L_T = L_0 - \int_0^T C_p \, dt \qquad (11)$$

where L^0 is the cohesive energy at 0° K and C_p is the specific heat of the metal at constant pressure. Assuming (9) to be valid at all temperatures we can compute N_T from (11)

$$N_T = N_0 - \frac{1}{25} \int_0^T C_p \, dT. \qquad (12)$$

This gives with (8)

$$S_T = S_0 + \frac{1}{25} \int_0^T C_p dT. \qquad (13)$$

The value of S computed from (13) will be used in section 5 for the calculation of the paramagnetic susceptibility of nickel.

2. **Determination of the function** ν. — It has been found experimentally that the alloys in the same column of Table I have the same magnetic moments, at least within a certain range of composition.

TABLE I.

1	2	3	4	5	6	7	8	9
Fe	Ni	Fe-Co	Fe-Ni	Ni-Cu	Ni-Be	Ni-Si	Ni-V	Ni-Cr
Fe-Ru	Ni-Pd	Fe-Rh	Fe-Pt	Ni-Au	Ni-Zn	Ni-Ti	Ni-Sb	Ni-Mo
Fe-Os		Fe-Ir				Ni-Sn	Ni-Ta	Ni-W

Hence, the values of Z and S^0 should be the same for all elements within the same group of the periodic system.

The similarity between the alloys listed in columns 7 and 8, respectively, of Table I suggests that Ti and V do not behave as transition elements in their Ni alloys. Similarly Cr, Mo, W behave as non-transition elements in their Ni alloys but, on the contrary, as transition elements in their Fe alloys. This dualism must be taken into account when ascribing values of Z and S^0 to those elements. Table II gives the values of Z and S^0 obtained from these considerations.

The values of Z and S^0 given in Table II inserted in (2), (3) and (5) give with the experimental data on Fe-Cr, Co-Ni and Ni-Cu alloys.

$$\left.\begin{aligned}
\nu &= 2.707 \frac{Z - 6.36}{16 - Z}, && 6.36 \leq Z \leq 8; \\
\nu &= 1.212 \frac{10.5 - Z}{12 - Z}, && \beta - \text{Co}, \ 9 \leq Z \leq 10; \\
\nu &= \frac{1.333 + 0.97(9.4 - Z)}{12 - Z}, && \alpha - \text{Co}. \ 9 \leq Z \leq 9.4; \\
\nu &= \frac{10.606 - Z}{12 - Z}, && 10 \leq Z \leq 10.606.
\end{aligned}\right\} \qquad (14)$$

For $Z < 6.36$ and $Z > 10.606$ we have $\nu = 0$.

Two values are given for ν in (14), one for Co in cubic lattices and one for Co in hexagonal lattices. Apart from the hexagonal Co alloys, all alloys on which measurements are available are cubic, face-centered or body-centered.

In the region $8 < Z < 9$ the function $\nu = f(Z)$ has been extrapolated from both sides until the two branches interesect. The function $\nu = f(Z)$ thus computed is shown in figure 1. In addition, the values of ν computed from a few other alloys have been plotted in figure 1. In principle, one system from each group of Table I has been chosen for this plot. In order to illustrate the agreement between the systems within one column of Table I the experimental data for Ni-Ti, Ni-Si and Ni-Sn alloys are shown in figure 2 with the curve computed from (2), (3), (4), (5) and (14).

In the paper originally presented to the Congress the magnetic moments of the systems Fe-Cr, Fe-W, Co-Ni, Co-Pt, Co-Al, Co-Si, Co-Sn, Co-Cr, Co-Mo, Co-W, Ni-Cu, Ni-Au, Ni-Be, Ni-Zn, Ni-Al, Ni-Si, Ni-Ti, Ni-Sn, Ni-V, Ni-Ta, Ni-Sb, Ni-Cr, Ni-Mo, Ni-W, Pt-Cr were computed and compared to experimental data. Further, a discussion was given

TABLE II.

Per.																
Z	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
S°	0	0	1	2	3	5	5	4	3	2	1	0	0	0	0	0
II												Be	B	C	N	O
III												Mg	Al	Si	P	S
IV	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se
												Ca	Sc	Ti	V	Cr
V	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Ma	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te
												Sr	Y	Zr	Nb	Mo
VI	Cs	Ba	Gd	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po
												Ba	Gd	Hf	Ta	W

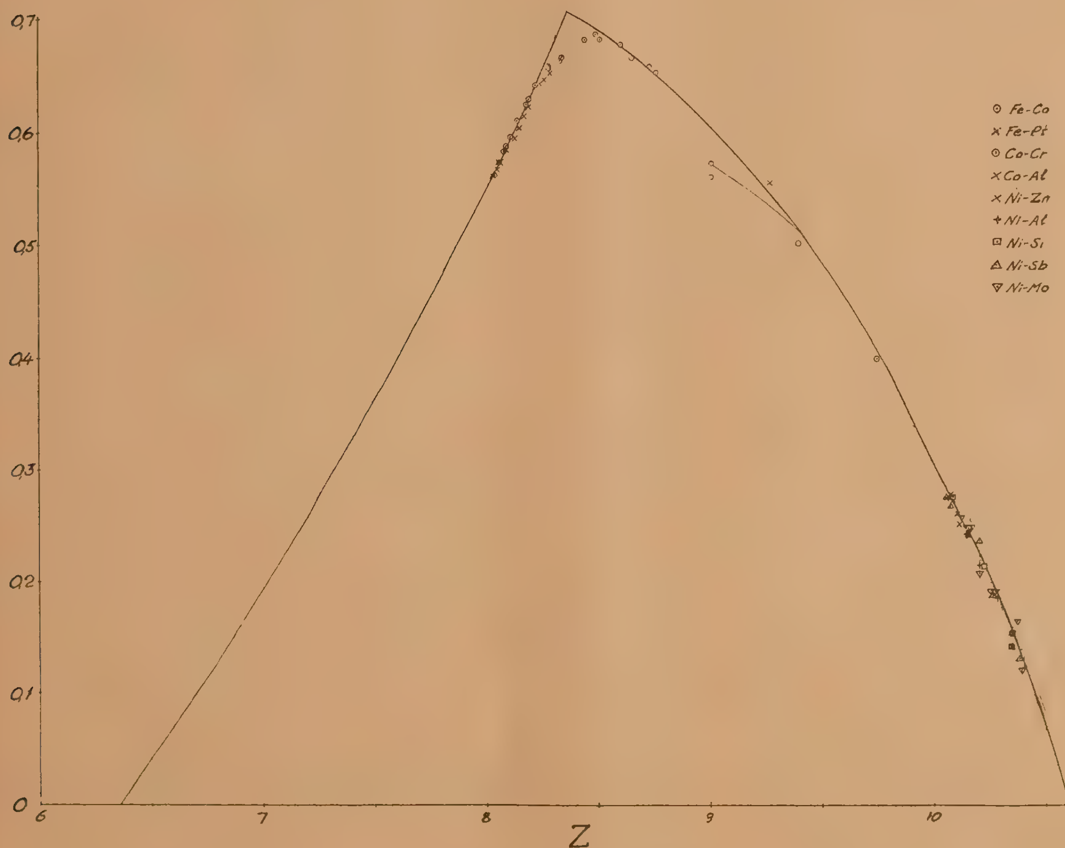


Fig. 1. — $\nu = f(Z)$.

of the general properties of those systems as shown by equilibrium diagrams and other pertinent data. Since it is not possible to include all that information in the Transactions of the Congress, it can only be stated that the calculated values of μ are in satisfactory agreement with the observed values.

3. Application to binary systems of iron. — The majority of the binary systems of iron contain intermetallic compounds and regions of " metastable " phases, slow transformations and irreversibility. In other regions, however, they form ideal solid solutions to which the formulae given in

section 1 for the calculation of μ are applicable.

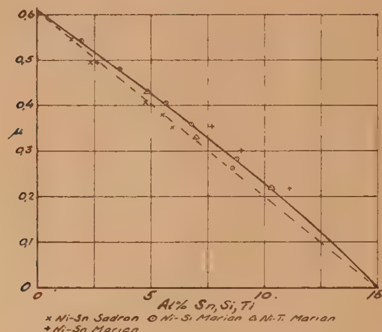


Fig. 2. — Magnetic moments of Ni-Sn, Ni-Si, and Ni-Ti alloys.

The magnetic moments of the alloys of Fe with Al, Si, Mn, Ni, Pt, Co, Rh, Ru, Os, Ir, V, Cr and W, are shown in figures 3-10.

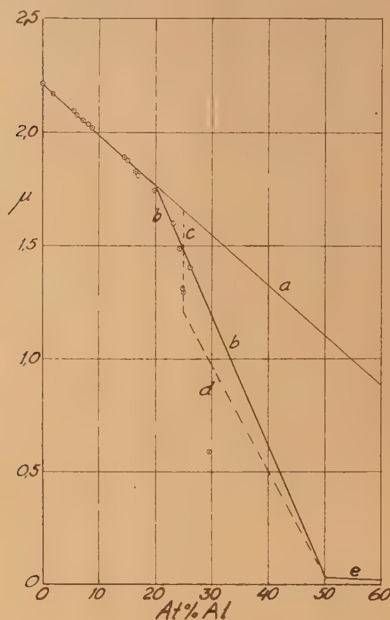


Fig. 3. — Magnetic moments of Fe-Al alloys.

In the general case, there are three different regions in the Fe systems :

1. a region α in which μ follows the formulae of section 1.

2. a region α' in which μ decreases linearly with increasing content of the added metal towards, essentially, the value of 100 per 100 of the added metal, i. e. the added metal acts, essentially, as a mere diluent.

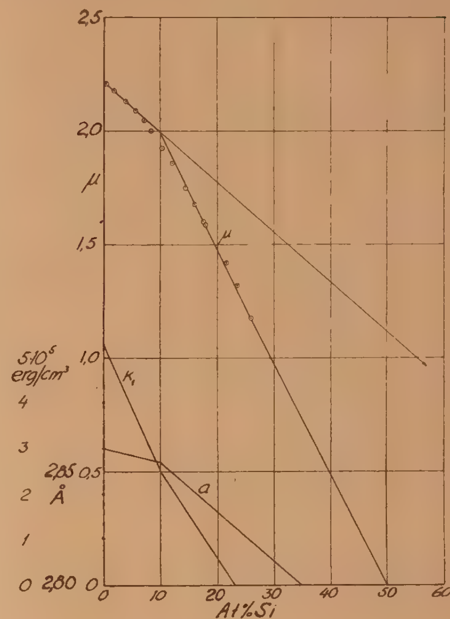


Fig. 4. — Magnetic moments μ, lattice paremeter a, and anisotropy constant K_1 of Fe-Si alloys.

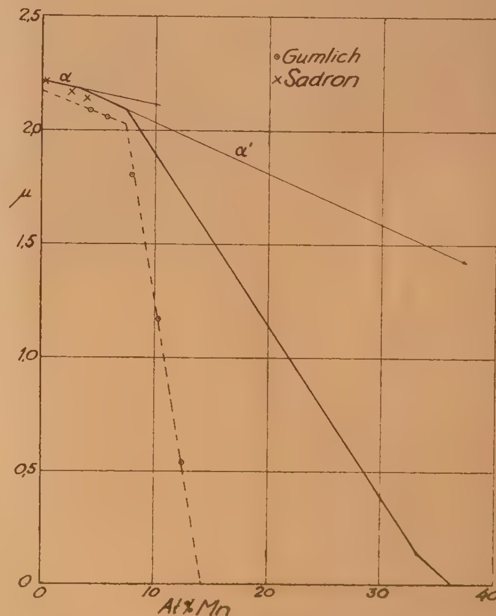


Fig. 5. — Magnetic moments of Fe-Mn alloys.

3. a region in which an intermetallic compound [Fe_3Al, Fe_3Si, Fe_2Mn (?), Fe_2Ni, Fe_2Pt, FeV] is formed, and in which the value of μ decreases linearly to that of the intermetallic compound.

The extension of the region α' is given by (10). Table III shows the limits of the various regions, the composition of the intermetallic compound and the value of N to be inserted in (10).

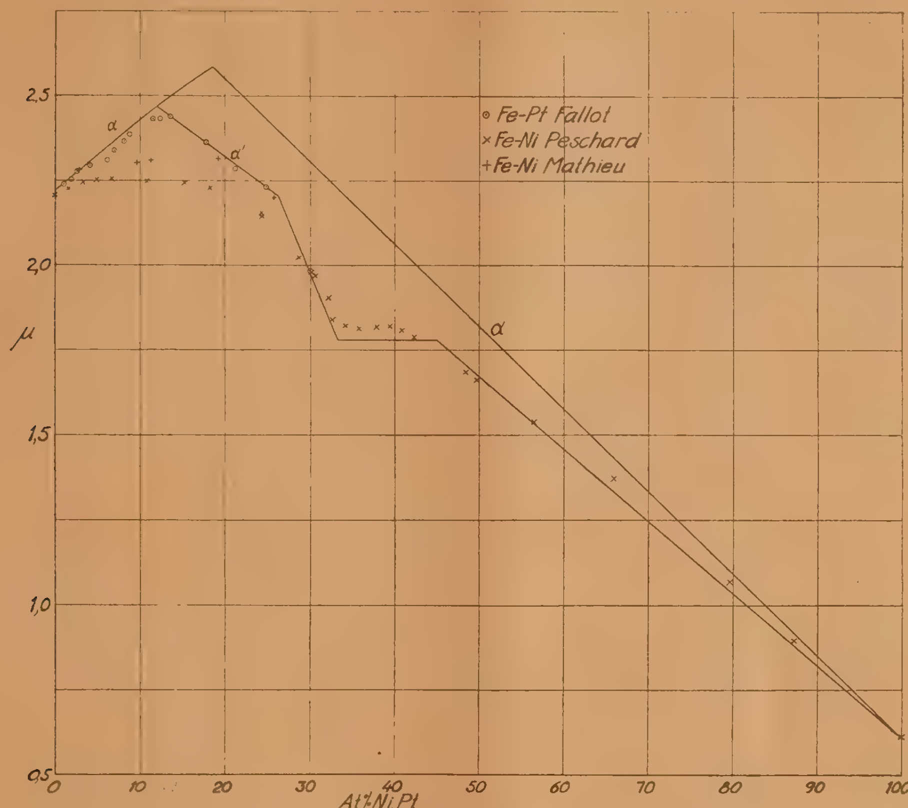


Fig. 6. — Magnetic moments of Fe-Ni and Fe-Pt alloys.

TABLE III.

	α at. %	α' at. %	Comp.	N.
Fe-Al......	0	0-20	Fe_3Al	3
Fe-Si......	0	0-10	Fe_3Si	4
Fe-Mn.....	0- 3.4	3.4- 7.4	Fe_2Mn?	7
Fe-Ni......	0-12.0	12.0-26.3	Fe_2Ni	3.394
Fe-Pt......	0-12.0	12.0-26.3	Fe_2Pt	3.394
Fe-Co......	0-75	–	–	–
Fe-Rh......	0-21.6	21.6-38.5	?	3.182
Fe-Ru......	0- 5.7	5.7- 9.0	Fe_2Ru	8
Fe-Os......	0- 2.8	6.1- 2.8	Fe_2Os	8
Fe-Ir.......	0- 8.4	8.4-11.4	Fe_2Ir	9
Fe-V.......	0	0- 6.7	FeV	5
Fe-Cr......	0-100			–

The values of μ have been computed for the intermetallic compounds Fe_3Al, Fe_3Si, FeSi, Fe_2Ni, Fe_2Mn according to the mechanism suggested by Foëx as discussed in section I. These calculations are given in Table IV.

TABLE IV.

	z	ν	s_0	μ
Fe_3Al...	9.25	0.551	4(Fe)-1 (Al) = 2.75	1.515
			4(Fe)-3 (Al) = 2.25	1.239
FeAl....	10.5	0.071	4(Fe)-3 (Al) = 0.5	0.036
Fe_3Si...	9.5	0.485	4(Fe)-2 (Si) = 2.5	1.212
FeSi....	11	0	4(Fe)-4 (Si) = 0	0
Fe_2Ni... / Fe_2Pt...	8.67	0.667	$4(Fe)-2\ (Ni) + 2(Ni) = \frac{8}{3}$	1.778
Fe_2Mn..	7,67	0,426	$4(Fe)-7\ (Mn) = \frac{1}{3}$	0.142

The extension of the α' region as computed from (10) is in satisfactory agreement with observation. In the case Fe-Mn, however, the magnetic

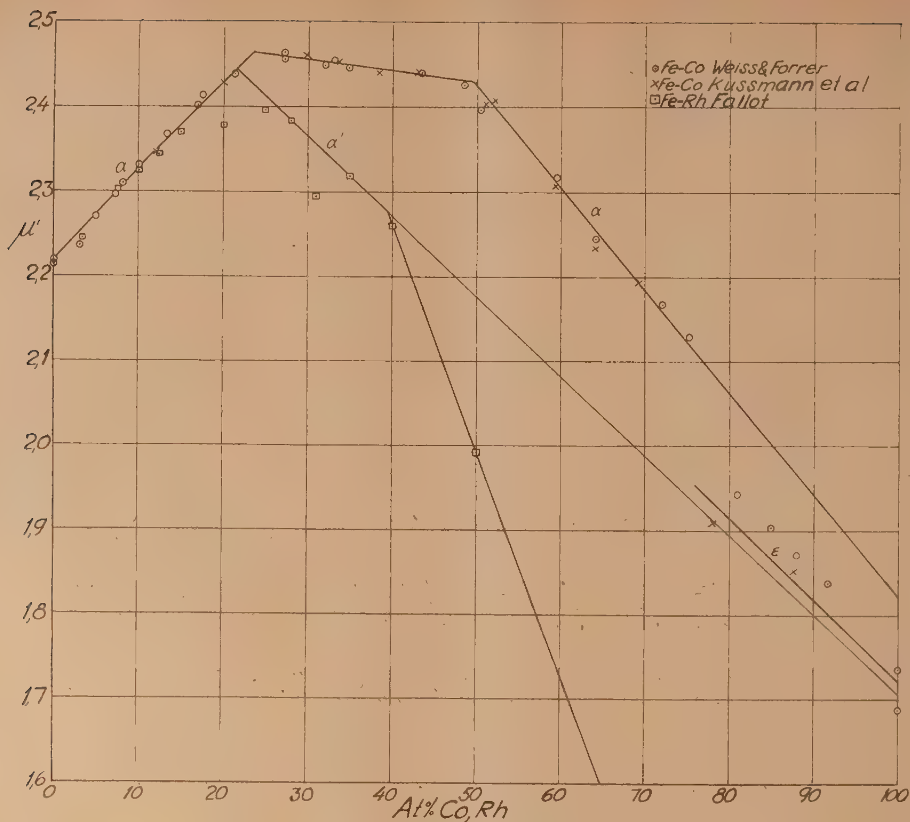


Fig. 7. — Magnetic moments of Fe-Co and Fe-Rh alloys.

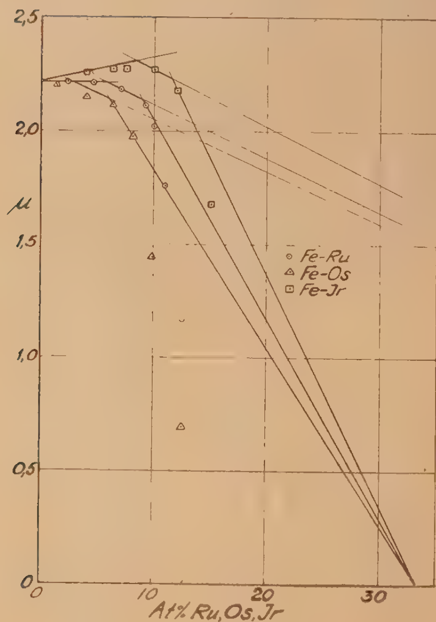


Fig. 8. — Magnetic moments of Fe-Ru, Fe-Os and Fe-Ir alloys.

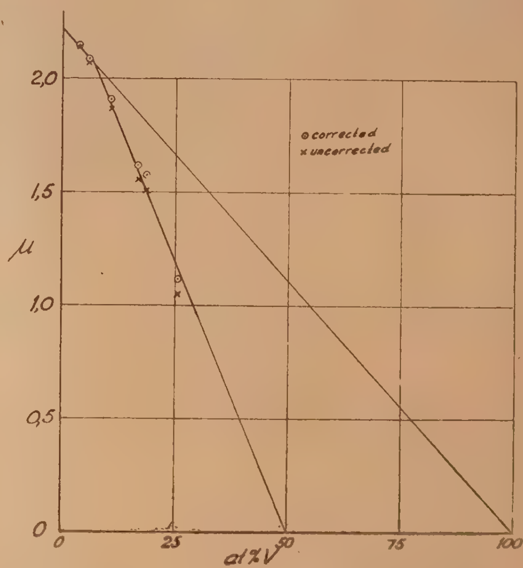


Fig. 9. — Magnetic moments of Fe-V alloys.

moment measurements are not reliable, since they were made on alloys that could not possibly have been in equilibrium. This applies also to Fe-Ni as studied by Peschard [3]. The points observed by Mathieu [4] on Fe-Ni specimens which were severely cold worked at low temperatures and which were, therefore, closer to equilibrium agree better with the μ values of Fe-Pt alloys given by Fallot [5] and with the X-ray measurements by Owen [6].

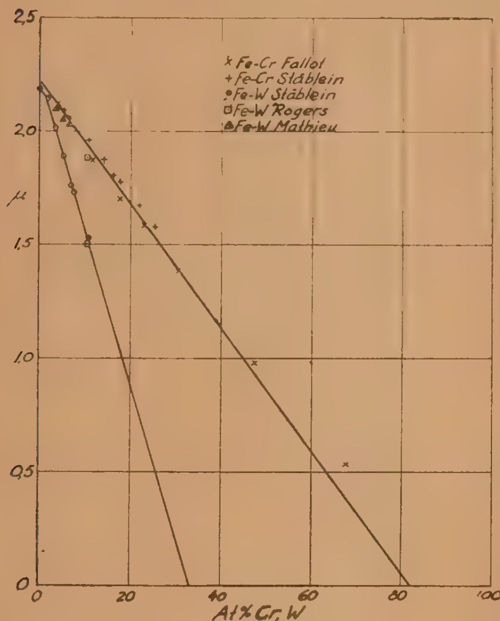


Fig. 10. — Magnetic moments of Fe-Cr and Fe-W alloys.

The limits of the α and α' regions in the system Fe-Mn may be taken from observations on other properties. According to X-ray measurements by Troiano and Mc Guire [7] the limit of the α region should be 3.4 at % Mn. The curves on most properties show a break at about 7.5 at % Mn as shown for instance in the coefficient of thermal expansion given by Schulze [8] (*fig.* 11). The compound Fe_2 Mn has not been observed. The computed curve shown in figure 5 is, therefore, somewhat arbitrary.

The computed values of μ of the intermetallic compounds given in Table IV agree within the experimental error with observation. The μ curve according to Fallot [9] (*fig.* 3) on Fe-Al alloys indicate that Fe_3Al can be formed in two ways, the Al atoms " giving off " their one *p* electron or all their three *s*, *p* electrons to the Fe *d* holes. In figure 3 the notations are *a* the α' curve, *b* the curve computed for annealed alloys on the supposition that Al " gives off " one electron in Fe_3Al and three electrons in FeAl, and *d* the curve between Fe_3Al and FeAl assuming that Al " gives off " three electrons in Fe_3Al and FeAl. The curve *c* is valid for quenched alloys in which the formation of Fe_3Al is inhibited.

It follows from the considerations on α' regions and the formation of intermetallic compounds that there is no intermetallic compound in the system Fe-Co. There is an ordered structure FeCo which is not an intermetallic compound, however. Nor is the break at 23.5 atoms % Co in the curves on μ and lattice parameter associated with a phase change. This is apparent from the ν curve (*fig.* 1) which shows no such break.

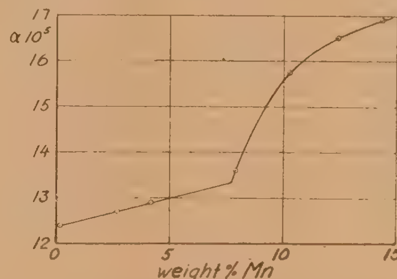


Fig. 11. — Coefficient of thermal expansion of Fe-Mn alloys.

The region α' contains in the systems Fe-Ni and Fe-Mn a metastable phase which has been observed with X-rays. Little is known of this phase. It gives rise to broad and diffuse X-ray lines indicating a distorted lattice. In the alloys of Fe with transition metals it is associated with irreversibility and sluggishness of the $\gamma \rightarrow \alpha$ transformation.

4. **The cohesive energy of transition metals and their alloys.** — The cohesive energy L_0 at 0° K is defined as the difference between the energy of the vapour (free atom) and that of the metal. Hence, L_0 is equal to the heat of sublimation at 0° K. Observed values on the cohesive energy (at room temperature) are given in Table V for the metals in the fourth period. The data have been taken from Landolt-Börnstein [10], Seitz [11] (quoted from Bichowski and Rossini [12], and Fröhlich [13].

The values of $\frac{L}{N}$ underlined in Table V are within 10 % of 25 kcal / g atom. The values of *N* within brackets (for V, Cr, Mn) have been obtained by dividing the experimental values of *L* by 25. In those metals a *d-d* interaction must be assumed in addition to the *s-d* interaction.

Although the spread is considerable, the data may be represented, roughly, by the simple formula

$$L = 25 N \text{ kcal / g atom.} \quad (9)$$

TABLE V.

	Z	N	Landolt et Börnstein. L	$\frac{L}{N}$	Seitz. L	$\frac{L}{N}$	Fröhlich. L	$\frac{L}{N}$
K....	1	1	21.52	21.5	19.8	19.8	26.5	26.5
Ca...	2	2	42.57	21.3	47.8	23.9		
Sc...	3	3			70	23		
Ti...	4	4			100	25		
V....	5	(3.4)			85			
Cr...	6	(3.5)			88			
Mn..	7	(3.0)	69.73		74			
Fe...	8	3,78	96,68	25,5	94,0	24,9		
Co...	9	3,28			85	25.9		
Ni...	10	3,40	98,28	28,9	85,0	25,0		
Cu..	11	3.00	81.53	27,2	81,2	27,1	76	25,3

The metals of $Z > 11$ have a considerably lower cohesive energy than that given by (9). This a probably due to repulsion between the filled *d* shells. Table VI gives the values of L and $25\,N - L$, N being the number of valence electrons, for a few metals of this type.

TABLE VI.

	Z	N	Landolt et Börnstein. L	$25\,N$-L	Seitz. L	$25\,N$-L
Zn......	12	2	31.19	18.8	27.4	22.6
Ga......	13	3	–	–	52	23
Ge......	14	4	–	–	85	15
Cd......	12	2	26.75	23.3	26.8	23.2
In......	13	3	–	–	52	23
Sn......	14	4	–	–	78	22

The difference $25\,N - L$ is very nearly the same, 23 kcal / g atom, for all those metals.

For alloys no data are available on cohesive energies. In figure 12 are shown calculated values of L and observed values of Brinell hardness [14] of Fe-Cr alloys. According to figure 10 the magnetic moment, i. e. the number of unpaired *d* electrons decreases linearly with increasing Cr content and becomes zero at 82 at % Cr. Hence, the number of paired electrons and, therefore, N increases linearly up to 82 at % Cr as shown in figure 12. From 82 at % Cr, L drops to the value of pure Cr.

6. **The paramagnetism of nickel.** — At high temperatures the paramagnetic susceptibility is given by

$$\frac{n\mu_B^2 S(S+2)}{3k(T-T_c)} \qquad (15)$$

where T_c is a " critical temperature ".

For $S = 1$

$$T_c = \Theta = \frac{2A}{k}, \qquad (16)$$

A being the exchange energy, Θ the Curie temperature. The value of S in (15) may be taken from (13).

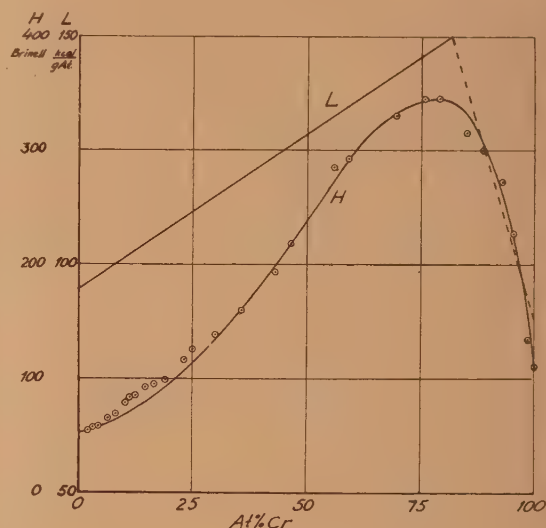


Fig. 12. — Coesive energy L and Brinell hardness H of Fe-Cr alloys.

The classical formula corresponding to (15) contains $\mu_B^2 S^2$. Quantum mechanics, however, gives, as a rule, the product $k(k+1)$ when classical mechanics gives the square of a quantum number k^2. Hence, we may consider the atom of S unpaired *d* electrons as having a classical magnetic moment of $\mu_B\sqrt{\frac{S(S+2)}{3}}$. In analogy, we may take for the exchange energy between one electron and an atom of S unpaired electrons

$$A_S = A\sqrt{\frac{S(S+2)}{3}}. \qquad (17)$$

Hence, we may define the Curie temperature for a metal of $S \neq 1$ as

$$\Theta = \frac{2A_S}{k} \qquad (18)$$

and the " critical temperature " as

$$T_c = \frac{\Theta}{\sqrt{\frac{S(S+2)}{3}}}. \qquad (19)$$

TABLE VII.

T (°K)	Q	S	$C\times10^6$	$\frac{\Theta\sqrt{3}}{\sqrt{S(S+2)}}$	$\chi_{cal}\times10^6$	$\chi_{obs}\times10^6$	$\frac{\chi_{cal}}{\chi_{obs}}$	Θ'
702.9	4.27	0.777	4 559	–	–	100.88	–	557.8
729.3	4.48	0.785	4 619	–	–	71.27	–	567.5
731.8	4.49	0.786	4 627	–	–	71.10	–	568.6
732.9	4.50	0.786	4 627	–	–	69.17	–	568.8
733.7	4.50	0.786	4 627	–	–	67.73	–	568.3
734.2	4.51	0.786	4 627	–	–	67.45	–	568.4
735.0	4.51	0.786	4 627	–	–	66.61	–	568.3
735.8	4.52	0.787	4 634	–	–	66.10	–	569.2
736.1	4.52	0.787	4 634	–	–	65.90	–	569.3
838.7	5.29	0.818	4 870	714.2	39.116	29.89	1.309	592.3
839.9	5.31	0.818	4 870	714.2	38.743	29.73	1.303	592.6
840.1	5.31	0.818	4 870	714.2	38.681	29.29	1.321	590.7
938.2	6.05	0.848	5 103	697.7	21.218	19.59	1.083	608.0
1 012.0	6.62	0.871	5 283	685.7	16.191	15.59	1.039	614.5
1 019.3	6.67	0.873	5 299	684.7	15.837	15.33	1.033	615.9
1 022.9	6.70	0.874	5 307	684.1	15.664	15.16	1.033	615.7
1 076.2	7.11	0.890	5 434	676.1	13.582	13.35	1.017	619.6
1 079.1	7.14	0.892	5 450	675.1	13.490	13.18	1.024	617.2
1 080.2	7.14	0.892	5 450	675.1	13.453	13.15	1.023	617.4
1 111.2	7.39	0.902	5 530	670.2	12.540	12.36	1.015	620.0
1 156.6	7.74	0.916	5 643	663.5	11.444	11.16	1.025	614.2
1 165.7	7.82	0.919	5 668	662.0	11.253	11.06	1.017	617.7
1 251.4	8.49	0.946	5 882	649.5	9.772	9.75	1.002	624.7
1 251.8	8.49	0.946	5 882	649.5	9.766	9.70	1.007	622.0
1 265.9	8.61	0.950	5 921	647.7	9.578	9.60	0.998	627.4
1 313.6	8.99	0.966	6 053	640.5	8.993	8.91	1.009	620.0
1 328.4	9.10	0.970	6 087	638.8	8.827	8.82	1.001	625.5
1 329.8	9.11	0.970	6 087	638.8	8.809	8.75	1.007	621.4
1 388.8	9.59	0.990	6 254	630.3	8.245	8.24	1.001	625.6
1 482.2	10.34	1.020	6 508	617.8	7.529	7.47	1.008	619.1
1 513.0	10.60	1.030	6 594	613.8	7.333	7.37	0.995	630.6
1 533.4	10.76	1.036	6 645	611.4	7.207	7.18	1.004	622.4
1 534.8	10.77	1.037	6 654	611.0	7.203	7.23	0.996	629.6
1 590.9	11.23	1.055	6 810	604.0	6.900	6.97	0.990	636.3
1 597.6	11.28	1.057	6 827	603.3	6.866	6.87	0.999	626.7
1 682.8	11.99	1.086	7 081	592.3	6.493	6.46	1.005	620.1
1 692.6	12.08	1.089	7 107	591.2	6.453	6.38	1.011	612.8
1 697.5	12.11	1.090	7 116	590.8	6.430	6.34	1.014	609.3
1 698.1	12.12	1.091	7 125	590.4	6.432	6.36	1.011	612.6
1 733.9	16.75	1.276	8 832	–	–	6.18	–	359.8
1 744.0	16.84	1.280	8 870	–	–	6.18	–	365.2
1 770.5	17.06	1.288	8 948	–	–	6.13	–	369.4
1 817.0	17.45	1.304	9 103	–	–	6.03	–	368.4

(19) inserted in (15) gives

$$\chi=\frac{n\mu_B^2 S(S+2)}{3k\left[T-\dfrac{\Theta}{\sqrt{\dfrac{S(S+2)}{3}}}\right]}. \qquad (20)$$

This formula contains no arbitrary constant. For Θ we will take the Curie temperature from specific heat measurements, $\Theta = 626°$ K for nickel.

Table VII gives the observed values χ_{obs} for nickel given by Fallot [15], the values of

$$Q=\int_0^T C_p \, dT$$

computed from specific heat data, S as computed from (13), the Curie constant

$$C=\frac{n\mu_B^2 S(S+2)}{3k}=0.124\,S(S+2),$$

the " critical temperature " (19), the calculated

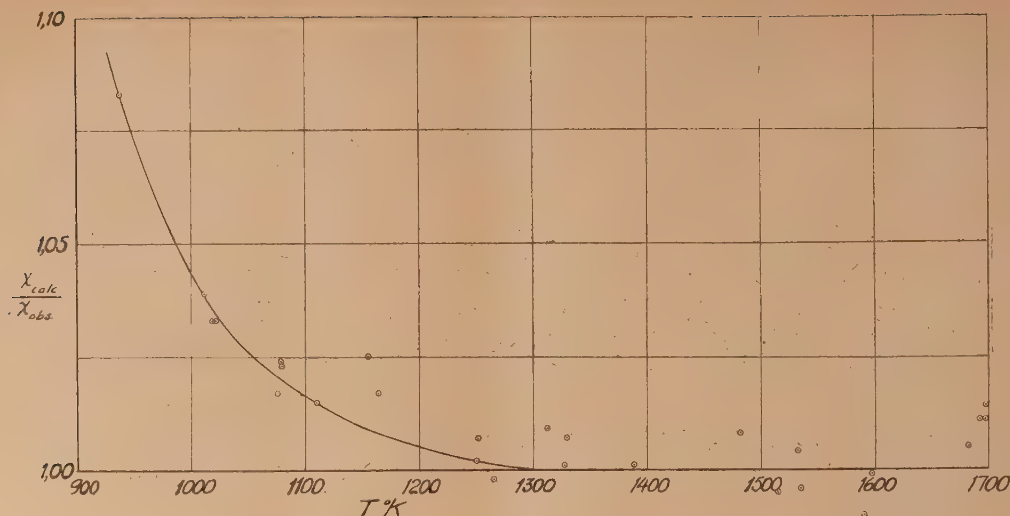


Fig. 13. — $\frac{\chi_{calc}}{\chi_{obs}}$ as a function of temperature for nickel.

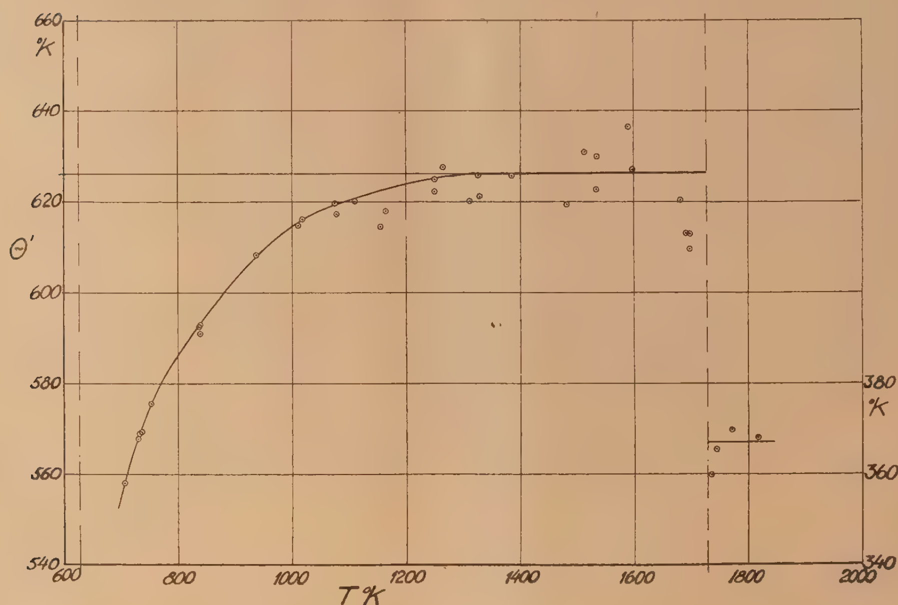


Fig. 14. — Curie temperature Θ computed from (20) and observed values of χ.

values χ_{calc}, the ratio between calculated and observed values $\frac{\chi_{cal}}{\chi_{obs}}$, and the value of Θ (denoted Θ′) as computed from (20) and χ_{obs}. Figure 13 shows a plot of $\frac{\chi_{cal}}{\chi_{obs}}$ and figure 14 a plot of Θ′ as functions of temperature. The agreement between χ_{calc} and χ_{obs} is within the experimental error above 1300° K.

It has become customary to express empirical data by the empirical formula.

$$\chi - a = \frac{C''}{T - \Theta} \qquad (21)$$

where a is a constant paramagnetism. This formula can be derived from (20) as an approximation.

Putting $Q_T - Q_{T_1} = \bar{C}_p (T - T_1)$ and neglecting the

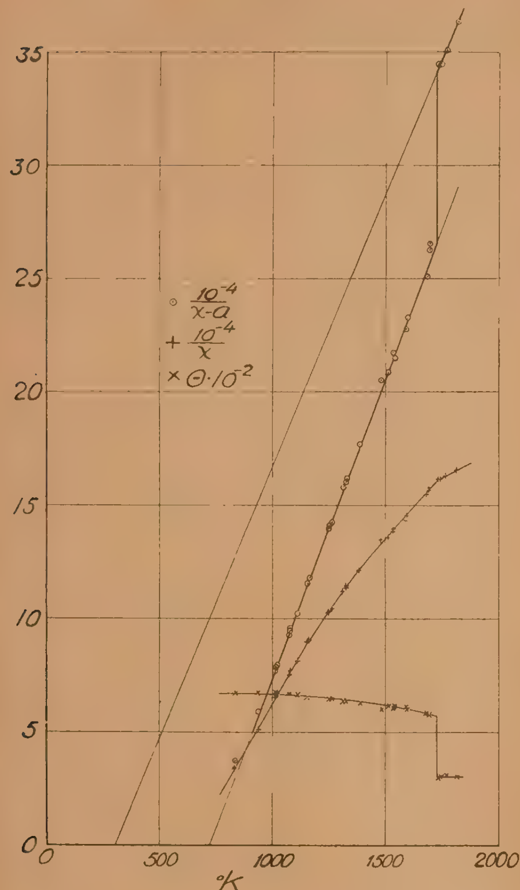


Fig. 15. — $\frac{1}{\chi} = f(T)$, $\frac{1}{\chi - a} = f(T)$ and $Q = f(T)$ for nickel, a computed from (22), $\Theta = T_c =$ from (15).

quadratic term $(T - T_1)^2$ we obtain (21) from (20) with

$$\left.\begin{aligned} C' &= C_{T_1} - \frac{0.248}{25}(S_{T_1} + 1)\bar{C}_p (T_1 - T_c). \\ a &= \frac{0,248}{25} C_p (S_{T_1} + 1). \end{aligned}\right\} \quad (22)$$

Hence, if we compute S_{T_1} and C_{T_1} at temperature T_1 from (13) we can compute C' and a from (22). With $T_1 = 1073°$ K we obtain $a = 2.57 \times 10^{-6}$ from (22) and, from the slope of the curve $\frac{1}{\chi - a} = f(T)$, $C' = 3784 \times 10^{-6}$. The intersection of the curve with the abscissa gives $T_c = 721.5°$ K. The value of C' given by (22) is $C' = 2835 \times 10^{-6}$. If the quadratic term is not neglected, we obtain $C' = 3620 \times 10^{-6}$ in better agreement with the slope of the curve. A number of investigators have applied (21) to their data and chosen a so as to give the best fit. The values of a given by Fallot [15], Terry [16], and Gustafsson [17] are 2.12×10^{-6}, 2.54×10^{-6} and $3.39 \cdot 10^{-6}$, respectively.

Above the melting point 1728° K we obtain from our formulae in the range 1400-1600° C, $a = 3.28 \times 10^{-6}$, $C = 4187 \times 10^{-6}$. The curve gives $C = 4150 \times 10^{-6}$, $\Theta = 308°$ K.

The values of Θ plotted in figure 15 have been computed from (15), (13) and observed values of χ putting $\Theta = T_c$.

Acknowledgement. — The work reported in this paper was carried out in the Research Laboratory of Avesta Jernverks AB, Avesta, Sweden. I am indebted to the Management of that Company for permission to publish this report. My thanks are due to Mr G. Lilljekvist, Avesta, for valuable discussions on, particularly, metallurgical and metallographic questions. I am particularly indebted to Professor E. Rudberg, Director of the Metallographic Institute, Stockholm, for his constant encouragement during the progress of the work.

Since this work was completed in the early part of 1949 the more recent publications pertaining to the subjects treated have not been taken into account, nor included in the list of references.

REFERENCES.

[1] Foëx G. — *J. Physique Rad.*, 1938, **9**, 37-43.
[2] Slater J. C. — *Phys. Rev.*, 1930, **36**, 57-64.
[3] Peschard M. — *Diss. Strassburg*, 1925, International Critical, Tables VI.
[4] Mathieu K. — *Arch. Eisenhüttenw.*, 1942-1943, **16**, 415-423.
[5] Fallot M. — *Ann. Physique*, 1938, **10**, 291-332.
[6] Owen E. A. and Sully A. H. — *Phil. Mag.*, 1939, **27**, 614. — Owen E. A., Yates E. L. and Sully A. H. — *Proc. Phys. Soc.*, 1937, **49**, 17-28, 178-188, 315-322, 323-325.
[7] Troiano A. R. and Mc Guire F. T. — *Trans. A. S. M.*, 1943, **31**, 339-364.
[8] Schulze A. — *Z. Techn. Physik*, 1928, **9**, 338-343.
[9] Fallot M. — *Ann. Physique*, 1936, **6**, 305-387.
[10] Landolt-Börnstein. — *Physik-Chem. Tabellen*, Berlin, 1923-1936.
[11] Seitz F. — *The Modern Theory of Solids*, New York, 1940.
[12] Bichowsky F. R. and Rossini F. D. — *The Thermochemistry of the Chemical Substances*, New York, 1936.
[13] Fröhlich H. — *Elektronentheorie der Metalle*, Berlin, 1936.
[14] Adcock F. — *J. Iron Steel Inst.*, 1931, **124**, 99-149.
[15] Fallot M. — *J. Physique Rad.*, 1944, **5**, 153-163.
[16] Terry E. M. — *Phys. Rev.*, 1917, **9**, 394-413.
[17] Gustafsson G. — *Ann. Physik.*, 1937, **28**, 121-131.

which accurate knowledge of the values of the spontaneous magnetisation to be considerably increased. As yet, no attempts have been made to extend the measurements to any of the important alloys which are the subject of investigation to day. In the absence of these data, one is compelled to assume that the saturation intensity is an adequate measure of the spontaneous magnetisation, this assumption becoming increasingly hazardous with the slower approach to saturation characteristic of nearly all ferromagnetic alloys. For example, the reduced curves $\left(\frac{\sigma}{\sigma_0}, \frac{T}{\theta}\right)$ change shape markedly in solid solutions of a ferromagnetic and a non-ferromagnetic element. It is not yet definitely known whether the spontaneous magnetisation curve is of the same shape, and more extensive measurements of the magnetocaloric effect as well as comprehensive determinations of (σ, H) curves over the whole temperature range are required. The writer is initiating experimental work in the hope of extending the range of information of this nature.

II. **Saturation Intensity Measurements and Order-Disorder.** — The writer, in investigations on the Fe—Ni—Al alloy system, has previously noted differences in the variation of saturation intensity of ordered and disordered alloys. At least three different examples are present in this system, two of which have been the subject of further investigations and will be dealt with below. The third, which is the prototype of the permanent magnet precipitation alloys, showed saturation intensity data which fit in well with the now generally accepted view of the processes involved. The (σ, T) curve, for the annealed alloy (two phase), shows behaviour characteristic of the single phase type with a Curie temperature approaching closely to that of pure iron and a saturation intensity of about 105 units, i. e. slightly less than half that of iron, thus justifying the view that the two phases are Fe and the nonmagnetic Ni Al. The quenched material, however, has a higher saturation intensity than the annealed alloy, and after tending to a lower Curie temperature than pure iron up to 400° C, gradually shows the break up of the single phase by an arrest in the fall of the magnetisation, and finally at about 600° C reaches the equilibrium intensity of the two phase alloy.

Of other work in this field, probably the most important is that on the 50 per 100 Fe, 50 per 100 Co superlattice. Ellis and Greiner [7] had shown evidence of the existence of the superlattice by X-rays, supported by the additional evidence of the thermal arrest method. Later, Goldman and Smoluchowski [8] in dealing with experimental and theoretical data on saturation magnetostriction and order, show that the magnetostriction at satu- [illegible] that [illegible] higher than in the random alloy has been [illegible]. One contributory factor leading to the high permea- [illegible]

An investigation into the [illegible] properties [illegible] Around the composition Fe_3Cr there is [illegible] measurements. Alloys containing 20 and 27 per 100 chromium have low temperature intensities up to 2,5 per 100 more for the ordered state than for the disordered, whilst the trend of the (σ, T) curve for the ordered alloy would appear to converge

to a Curie temperature of about 800-900° C, the Curie temperature being about 657° C for the 25 per 100 alloy. The break down of order is around 600° C, so that the ordered alloy does not reach its true Curie temperature. The permeabilities do not accord with the views expressed above, the ordered alloys showing very low permeabilities, but it has been satisfactorily shown that this is due to the precipitation of the non-magnetic sigma phase which is responsible for the high coercivity with the accompanying low permeability.

The writer has previously drawn attention to the magnetic evidence for the existence of the superlattice Ni_3Fe [11]. The small dependence in the atomic numbers of the two constituents makes X-ray evidence difficult but the magnetic saturation intensity measurements show a similar trend to those already referred to in the case of Fe_3Cr.

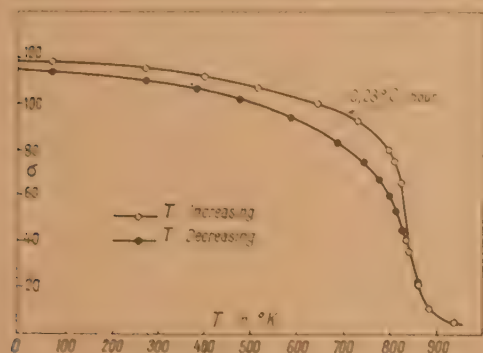


Fig. 2. — Variation of (σ, T) for 75 atomic per 100 Ni, after cooling at 23°: h.

Wakelin (in progress) has recently extended these observations, of which the evidence for the Ni_3Fe superlattice is shewn in figure. The specimens were cooled from about 600° C to 400° C at 0.23° per hour to produce order, after which more rapid cooling to room temperature was possible. Magnetic measurements were then taken from low temperatures upwards. Above 500° C the order is destroyed too rapidly for the high Curie temperature of the superlattice to be reached, and the curve falls rapidly to meet the lower curve for the disordered alloy. Similar measurements have been carried out on a range of alloys containing between 45 and 85 atomic per 100 iron. At both these limits no difference in magnetic behaviour for cooling rates between quenching and the above slow rate were detected, but at 55 and 80 per 100 quite measurable differences of the type shown in figure 2 were observed, thus indicating some ordering. Resistance temperature measurements of the well-known shape confirmed the magnetic observations, but only for the 25 per 100 Iron alloy was it possible to show the existence of the superlattice by direct X-ray measurements. The maximum increase of σ on ordering was about 4 units in 115 for Ni_3Fe, this decreasing on both sides of this composition. The extrapolated Curie temperature fort his ordered alloy is evidently about 200-300° higher than that for the disordered material.

On the basis of such evidence as is available at present, one may conclude that the ordered binary alloys have in general, intensities around 3-4 per 100 greater, with Curie temperatures up to 200-300° C higher than for the disordered alloys.

III. **Saturation Intensity Measurements and Magnetic Phase Analysis.** — At a conference at the Institute of Physics in the University of Strasbourg in 1939, the writer presented a paper dealing with an apparatus for the convenient measurement of saturation intensities at all temperatures, irrespective of the shape of the specimen, together with results which had been obtained on a suitable ternary alloy system, Fe—Ni—Al. Much information can be derived from analyses of this type.

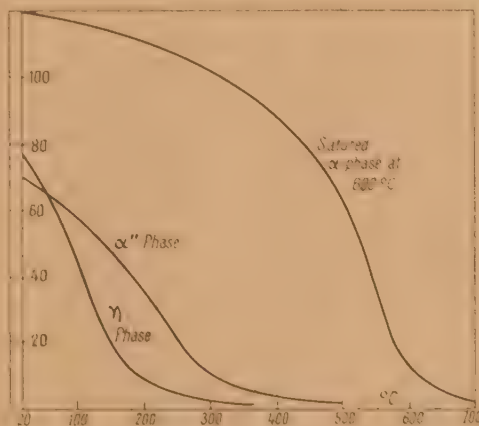


Fig. 3.

A recent and useful summary of the measurements and the information to be derived has been made by Guillaud [12]. In particular, he has made a study of the alloys of manganese with arsenic, bismuth, antimony and silicon. Two parameters, the variation of saturation intensity, and the temperature at which ferromagnetism disappears, can be utilized to provide information. In a solid solution both saturation intensity and Curie temperature usually decrease with addition of a nonferromagnetic diluent, initially linearly, but with increasing proportions at a more rapid rate. At a solubility limit, the fall of the Curie temperature is arrested, and remains constant, a second Curie

temperature appearing if the second phase is ferromagnetic. The saturation intensities at any temperature are proportional to the products of the intensity per unit mass and the intensity at that temperature, thus providing quantitative information.

A detailed example of this procedure has been given in the magnetic analysis of the Iron-Silicon System by Guggenheimer, Heitler and Hoselitz [13]. In the non-equilibrium condition, no less than four phases, three magnetic and one non-magnetic, have been satisfactorily isolated (see *fig.* 3).

In addition, however, it has been found possible to follow out rates of reaction of physical changes by means of continuous observations of the intensity changes. By suitable heat treatment, i. e. quenching from appropriate temperatures, the approach to equilibrium can be followed by means of the magnetic observations.

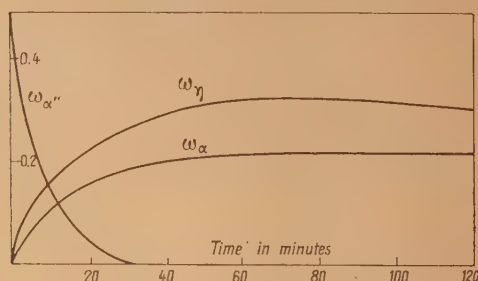


Fig. 4.

One example is given in figure 4, which shows the effect of heating at 650° C an alloy which was quenched from 1100° C, after being maintained at that temperature a sufficient time to produce equilibrium. The proportions of the phases α'' and ε are each about 0.5 (the ε phase is non-magnetic and the amount present determined by difference. Continuous measurements of the intensity show the break down of the α'' phase into α and η. Prolonged heating over a period of weeks showed the gradual disappearance of the η phase (which is only stable between about 850° C and 1050° C), with the accompanying increase of α and ε. The whole of the ferromagnetic regions of this alloy system has been examined in this way. The accompanying table gives typical examples of the weight proportions (ω) at different stages in the reaction. The calculated amount of Si is shown in the last column and agrees well with the chemical analysis.

The most recent development in this field has been carried out by Crangle and Sucksmith (in progress) in an investigation into pure Iron-Carbon alloys. Here an interpretation of equilibrium conditions presents little difficulty. For low carbon contents, up to about 1.2 per 100 by weight, the components are ferrite (a saturated solution of carbon in body centred cubic iron which contains $\sim$ 0.005 per 100 C at room temperature and is therefore magnetically indistinguishable from pure iron), and cementite Fe_3C, for which $\sigma = 166$ with a Curie temperature of about 215° C. The dotted curve in figure shows equilibrium conditions and the amounts of cementite and ferrite can be determined from the intensity-temperature magnetisation curve, the results agreeing well with the known constitution of the alloys. The examination of quenched material shows clearly and quantitatively the three known stages in the tempering process.

Measurements of the first change up to about 150°C gives (σ, T) curves of the type marked *a*. in figure 5

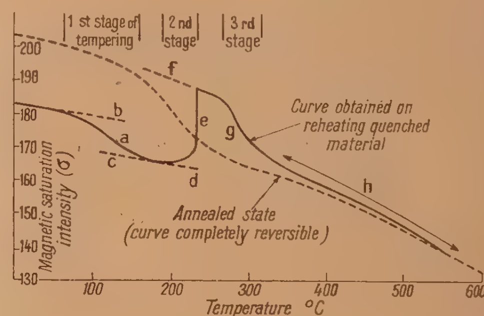


Fig. 5.

a, decomposition of martensite; *b*, extrapolation of reversible part of graph; *c*, curve obtained on cooling from 170° C. This graph is steeper than the equivalent diluted iron graph, showing that the precipitate is ferromagnetic; *d*, start of the austenite transformation; *e*, transformation at constant temperature of non-magnetic retained austenite; *f*, that there is here no marked inflection of the curve shows that the precipitate is mainly something other than cementite; *g*, decomposition of the first precipitate; *h*, region where there appears to be a precipitated mixture of Fe_3C and $Fe_{20}C_9$. The approach of the " quenched " and " annealed " graphs depends on temperature but not sharply on time.

which is known to be due to the breakdown of the martensite solid solution. The identification of the breakdown as distinct from a Curie temperature is indicated by the irreversibility, whilst the production of a ferromagnetic component with a lower Curie point than iron is shown by the cooling curve *c*. being steeper than for iron mixed with a non-ferromagnetic material. Subsequent heating gives reversible values along *c*. The Curie temperature of the new constituent is not less than about 300° C, and it is possible that it may be identified with the ε-carbide Fe_2C, which though not yet prepared pure in the free state, with a few per cent of copper

has a Curie point of 380° C. It is also noteworthy that Jack has obtained X-ray reflections of this carbide from a high carbon steel tempered at 120° C.

The second stage shows the transformation of the non-magnetic austenite (face-centred cubic iron) into a magnetic form thus giving the increase indicated at *e*. After this transformation is completed the (σ, T) curve is reversible along *f*. This is steeper than that measured before the commencement of the austenite breakdown and contains an inflexion in the slope at about 215° C, i. e. at the Curie temperature of cementite. The implication is that some cementite is produced, though whether this is due to the austenite or the lower temperature martensite transformation is not yet clear.

The third tempering stage is characterised by a sharp fall in magnetisation, and becomes fairly rapid above 260° C. The change is again irreversible and is presumably due to the breakdown of a carbide to a phase, the magnetic intensity of which is low at this temperature. At 300° C the change becomes very slow, but the magnetic intensity remains higher than the annealed state until a temperature of about 500-550° C is attained. The interpretation of this stage presents considerable difficulty. The trend of the (σ, T) curve up to about 300° C can be reproduced by assuming that the three constituents are ferrite, cementite and iron percarbide ($Fe_{20}C_9$). This latter has been isolated and measured magnetically. The Curie temperature is 270° C which agrees well with the values obtained by Pichler and Merkel [14], though slightly higher than the value of 247° C given by Hofer, Cohn and Peebles [15]. Iron percarbide however, decomposes into cementite above 450° C, and thus the only ferromagnetic constituent available in the temperature range 300°-500° C is the ferrite, the quantity being in excess of the equilibrium percentage. Further work is in progress to try and elucidate these points.

Table.

Results of Quantitative Magnetic Analysis of Some Three-Phase σ-T Curves, and Comparison with Total Silicon Content.

				Contribution to Total Si Content by Each Phase (per 100).				
$\omega\alpha$.	$\omega\alpha''$.	$\omega\eta$.	$\omega\varepsilon$.	α.	α''.	η.	ε.	Si (per 100).
Nominal Composition : 27.5 per 100 of Silicon (by weight).								
0.015	0.412	0.044	0.529	0.3	8.6	1.0	17.7	27.6
0.126	0.171	0.200	0.503	2.2	3.6	4.6	16.9	27.3
0.196	–	0.259	0.545	3.4	–	6.0	18.3	27.7
0.036	–	0.550	0.414	0.7	–	12.7	13.9	27.3

ω = Relative amounts of each phase; $\Sigma\omega = 1$.

It is hoped that the examples considered above indicate the importance of magnetic saturation intensity measurements both in the field of magnetic phase analysis and that of the physical interpretation of magnetic phenomena.

Remarque de M. Goldman. — Il existe un précédent pour l'hypothèse de Sucksmith relative à la coexistence des phases ordonnée et désordonnée dans Fe_3Al. Smoluchowski et Newkirk ont trouvé que dans CoPt les phases ordonnée et désordonnée pouvaient exister en même temps. Dans un tel système, le durcissement magnétique peut provenir de la précipitation d'une phase ordonnée tétragonale dans une matrice de phase cubique désordonnée.

Remarque de M. Hoselitz. — During the magnetic studies of iron nickel alloys of composition approximatively Fe_3Ni, I found that in the non-magnetic γ state there existed a superlattice which can be detected by magnetic measurement owing to the fact that a 25 per 100 nickel alloy undergoes irreversible phase change to the magnetic α form when cooled to the temperature of liquid air. Thus an alloy with 23 per 100 at. nickel, when annealed at a temperature of 525° C and subsequently cooled to the temperature of liquid air, showed three magnetic constituents. The two equilibrium concentrations at 525° C, i. e. containing about 9 and 27 per 100 nickel respectively, and a 25 per 100 nickel constituent which must have been formed during the annealing treatment prior to cooling in liquid air (Hoselitz, *J. of Iron a Steel Inst.*, 1944, Part I, p. 193).

Remarque de M. Shockley. — In connection with the iron aluminium alloy discussed by Prof. Sucksmith it may be appropriate to remark that the in immediate neigborhood of the critical temperature for order, there may be ordered and disordered phases present of different compositions. The observation by Prof. Smoluchowski of ordered and disordered phases in equilibrium has been referred to

by Prof. Goodman and the theory of phase diagrams requires in general that the compositions be different. The difference in composition may lead to stresses and other discontinuities which contribute to the coercive force.

Remarque de M. Stoner. — Il faut souligner l'importance de ces mesures précises de la variation de l'aimantation spontanée avec la température. Comme je l'ai déjà dit, les résultats ne sont pas en accord avec la théorie classique pour $j = \frac{1}{2}$, ni avec la théorie des électrons collectifs. Mais, en principe on peut déduire des désaccords comment les interactions d'échange varient avec l'aimantation, ce qui est très important du point de vue théorique. Les mesures magnéto-caloriques que M. Sucksmith a commencées à faire sur les alliages pourront aussi donner des renseignements précieux. L'analyse des résultats expérimentaux présente beaucoup de difficultés mais nous pensons pouvoir développer à Leeds des méthodes convenables; des mesures précises comme celles de M. Sucksmith sont indispensables pour cela.

Remarque de M. Néel. — Les désaccords signalés par M. Stoner peuvent provenir non seulement de la variation des interactions d'échange avec l'aimantation mais aussi de la variation avec la température.

Remarque de M. Van Vleck. — Il faut souligner le fait qu'à basse température le calcul de l'aimantation à saturation est très difficile. On peut comprendre pourquoi, à basse température, la diminution de l'aimantation par rapport à sa valeur pour $T = 0$ est plus grande expérimentalement que la diminution calculée avec le modèle du champ moléculaire; on doit plutôt utiliser la méthode des ondes de spin qui donne une loi d'approche de la forme $\sigma = \sigma_0\left(1 - aT^{\frac{3}{2}}\right)$. Aux basses températures, il s'agit de fluctuations liées aux ondes de spin et non comprises dans la théorie du champ moléculaire. Les difficultés relatives aux basses températures se présentent d'une façon frappante dans la méthode de Bethe-Peierls développée pour le magnétisme par Peter Weiss. Anderson a observé qu'avec cette méthode il existe une température au-dessous de laquelle il ne devrait pas exister de ferromagnétisme. On doit attribuer ce résultat absurde au fait qu'à basse température il existe des corrélations et des longues ondes qu'on ne peut pas traiter facilement par la méthode de Bethe-Peierls.

REFERENCES.

[1] Weiss and Forrer. — *Ann. Physique*, 1926, **5**, 153.
[2] Weiss and Forrer. — *Ann. Physique*, 1929, **12**, 279.
[3] Potter. — *Proc. Roy. Soc.*, 1934, **146**, 362.
[4] Bloch. — *Z. Physik*, 1930, **64**, 817, and 1933, **81**, 790.
[5] Guillaud and Roux. — *C. R. Acad. Sc.*, 1949, **229**, 1062.
[6] Guillaud. — *C. R. Acad. Sc.*, 1946, **222**, 1110.
[7] Ellis and Greiner. — *Bell Telephone Tech. Publ.*, B 1257.
[8] Goldman and Smoluchowski. — *Phys. Rev.*, 1949, **75**, 140, 310.
[9] Bennett. — *Thesis.* Sheffield, 1949 (unpublished).
[10] Ardron. — *Thesis.* Sheffield, 1949 (unpublished).
[11] Sucksmith. — *Proc. Roy. Soc.*, 1939, **171**, 525.
[12] Guillaud. — *Rev. Métall.*, 1949, **46**, 453.
[13] Guggenheimer, Heitler and Hoselitz. — *J. Iron and Steel Inst.*, 1948, p. 192.
[14] Pichler and Merkel. — *U. S. Bureau of Mines Techn.* Paper 718, 1949.
[15] Hofer, Cohn and Peebles. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1949, **71**, 189-195.

LE CHAMP COERCITIF

Par Louis WEIL.

Sommaire. — L'auteur rappelle la théorie du champ coercitif des ferromagnétiques connexes telle qu'elle résulte des travaux de Becker et Kersten, puis les progrès faits par l'introduction, due à Néel, des champs démagnétisants internes et signale quelques vérifications. Il étudie ensuite en détail le champ coercitif des grains fins. Après avoir donné les formules théoriques attribuant aux tensions internes, à l'anisotropie magnétique de la substance et à l'anisotropie de forme des grains les origines du champ coercitif observé dans ces conditions, il montre que les expériences faites jusqu'ici sont venues confirmer le rôle de ces deux dernières. Les limites supérieure et inférieure des dimensions des grains et le rôle du tassement dans les agglomérés sont discutés à la lumière de la théorie et des expériences.

I. **Introduction.** — C'est dans les vingt dernières années que la théorie du champ coercitif a été édifiée. On admet aujourd'hui que les origines du champ coercitif sont multiples : Becker [1] a montré l'influence des tensions internes et donné une formule faisant intervenir $\lambda\sigma$, Akulov [2] a introduit l'anisotropie magnétique et établi que H_c dépendait de $\frac{K}{\mathcal{J}}$, Kersten [3, 4] a aperçu le rôle des cavités dont Néel a rendu compte en même temps qu'il a donné une théorie générale de l'influence des champs démagnétisants internes d'abord pour les substances massives [5, 28], puis pour les grains isolés [6].

Les vérifications des formules pour les corps massifs sont difficiles : nous n'en citerons que quelques-unes. Pour les poudres, ou d'une manière générale les ferromagnétiques dispersés, on peut serrer de bien plus près la théorie. Becker et Döring [7] avaient déjà reconnu que la valeur maximum $\frac{3}{2}\frac{\lambda\sigma}{\mathcal{J}}$ qu'ils avaient prévue pour le champ coercitif dû aux tensions ne pouvait être atteinte que dans la mesure où des déplacements de paroi ne se produisent pas. Akulov avait donné sa formule en $\frac{K}{\mathcal{J}}$ pour le cas où les « divers domaines de l'aimantation spontanée sont isolés au point de vue énergétique ». Mais ni l'un ni l'autre n'avaient tiré la conséquence logique de leurs considérations : le déplacement de paroi est évité, l'indépendance énergétique des domaines est réalisée, quand on a affaire à des grains séparés constituant chacun un domaine élémentaire. Pourtant on connaissait déjà les expériences relatives au grand champ coercitif des impuretés ferromagnétiques du laiton [14] ou à l'accroissement de champ coercitif de la magnétite au fur et à mesure de sa division [15, 16] et l'on savait déjà, après les expériences d'Elmore [17] que de petits grains de ferromagnétique constituaient des domaines élémentaires.

C'est tout de suite avant ou pendant la guerre que les conséquences de cet ensemble de résultats ont été tirées; les circonstances ont conduit à des retards dans les publications qui ont peut-être altéré l'ordre chronologique des découvertes. Guillaud [8] a fabriqué pour la première fois des poudres d'alliages fortement anisotropes, étudié leur champ coercitif et montré [9] qu'une formule du type d'Akulov s'appliquait [10]. Néel [6] a établi que l'anisotropie de forme donnait un champ coercitif notable à n'importe quelle poudre ferromagnétique. Néel, Weil et Aubry [11] ont indiqué une méthode de préparation générale de ces poudres. Guillaud [10] a signalé une formule tenant compte des tensions internes. Enfin, on trouve chez Stoner [12, 13] une étude tout à fait remarquable de l'ensemble de la question des poudres ferromagnétiques et alliages finement dispersés. Nous reviendrons sur le détail des vérifications entreprises.

Les films minces ont été également étudiés, tant au point de vue théorique [Kittel, 18] qu'expérimental. Nous laisserons de côté cet aspect de la question.

2. **Le champ coercitif des corps massifs.** — Nous étudierons sous ce titre les corps dans lesquels la *phase ferromagnétique forme une région connexe.* Le champ coercitif est le champ nécessaire pour obtenir un déplacement irréversible des parois de Bloch séparant les divers domaines élémentaires. Il est conditionné par les obstacles à ces déplacements.

Ces obstacles sont les tensions internes [Becker, 1,7] et les inclusions [Kersten, 3, 4]. Pour en tenir compte, Becker et Kersten ont considéré leur

influence sur l'énergie γ par centimètre carré de la paroi. γ dépend des tensions internes et est de la forme $2a\sqrt{\mathcal{J}(K+bC)}$ avec $C = \frac{3}{2}\lambda\sigma$, b étant une constante. Si l'on considère une paroi plane et des tensions fonction uniquement de l'abscisse de la paroi, celle-ci est en équilibre aux endroits où $\frac{d\gamma}{dx}$ est nul; il est aisé de voir que le champ coercitif, c'est-à-dire le champ qui par la poussée $2H\mathcal{J}$ qu'il produit (dans le cas de domaines à 180° par exemple) est capable de déplacer la paroi aux points où la variation de γ est la plus abrupte est donné par la relation

$$H_c = \frac{1}{2\mathcal{J}}\left(\frac{d\gamma}{dx}\right)_{\max}. \qquad (1)$$

D'où

$$H_c = p\,\frac{\lambda\sigma}{\mathcal{J}} \qquad (2)$$

avec

$$p = \frac{\frac{2\delta}{l}}{1+2\left(\frac{\delta}{l}\right)^2},$$

l étant la « longueur d'onde » des perturbations. Des considérations du même genre permettent d'évaluer la perméabilité initiale μ_0 et donnent entre μ_0 et H des relations en bon accord avec l'expérience [20].

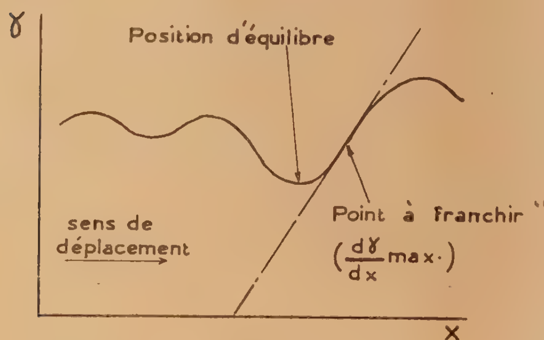


Fig. 1.

Malheureusement cet accord est purement formel : Néel a montré [5] que la conception même d'un γ fonction seulement de l'abscisse et d'une paroi plane conduisent à introduire pour σ non une tension maximum, mais une moyenne dans une tranche de substance et qu'une telle moyenne ne peut être que très faible et donner lieu par conséquent à un champ coercitif négligeable. Hoselitz a d'ailleurs fait remarquer que pour les Alni une formule du type (2) conduisait à des tensions de 600 kg : mm², incompatibles avec les propriétés mécaniques observables. Nesbitt [61] a montré que certains avaient un λ nul.

Dans une image du même type, Kersten a introduit les inclusions sous forme de trous dans les parois, trous dont le seul effet serait, en réduisant la surface, de réduire l'énergie moyenne γ. En supposant les trous de diamètre d, répartis aux sommets d'un réseau cubique d'arête s et posant $\alpha = \frac{\pi}{6}\left(\frac{d}{s}\right)^3$ il aboutit [3, 4, 22] dans son exposé le plus récent à une formule de la forme

$$H_c = 3{,}5\,q\,\frac{K}{\mathcal{J}}\,\alpha^{\frac{2}{3}}, \qquad (3)$$

où

$$q = \frac{2}{\frac{d}{\delta} + \frac{2\delta}{d}}.$$

Des vérifications ont été tentées; mais le choix arbitraire de d et s, en l'absence de données précises dont la recherche au microscope électronique a été suggérée par Kersten lui-même, réduit leur intérêt.

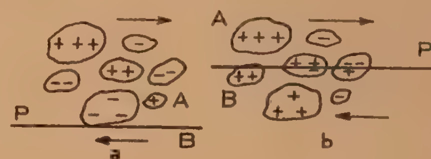


Fig. 2.

En définitive, si les modes d'évaluation du champ coercitif de Kersten et Becker peuvent paraître séduisants dans leur simplicité, ils ne permettent pas de décrire les faits [*cf.* par exemple Kersten, 22]. Attaquant simultanément le problème des tensions et des inclusions, Néel [5] ramène leurs effets aux champs démagnétisants internes qu'ils produisent. Toute cavité amagnétique ou peu magnétique se traduit en définitive par l'apparition de masses magnétiques libres; sauf dans des cas très particuliers, toute tension interne modifie la direction de facile aimantation, donc la direction du vecteur aimantation, et les « champs de dispersion » qui en résultent peuvent être également décrits par la présence de masses magnétiques libres $m = -\operatorname{div}\mathcal{J}$. C'est parmi ces îlots, dont le signe est fonction de celui de $\mathcal{J}$, que se déplace la paroi. La figure 2 ci-contre, due à Néel, met en évidence comment le déplacement d'une paroi à 180° peut diminuer l'énergie potentielle du système. Indépendamment de l'origine des îlots, c'est cette fois en des positions telles que b que la paroi s'accroche; le champ coercitif mesure en quelque sorte les variations d'énergie entre les diverses configurations. Pour évaluer ces variations d'énergie, nous allons par exemple emprunter à Becker [20] qui a fait, d'une manière indépendante, une critique du travail de Kersten analogue à celle de Néel, un calcul relatif à une sphère. Quand elle

est coupée par la paroi suivant un plan diamétral au lieu d'être dans un domaine aimanté uniformément, son énergie est réduite de $\frac{4}{9}\pi^2\left(\frac{d}{2}\right)^3\mathcal{J}^2$ environ (Néel, [28] a donné antérieurement le calcul détaillé qui donne un résultat d'environ 10 pour 100 plus grand), soit 4.10^6 ergs : cm³ dans le cas du fer. Nous en déduisons que dans un morceau de fer contenant 10 pour 100 de trous de cette nature, la variation d'énergie dans le déplacement de paroi envisagé est du même ordre que celle qui correspond à une rotation d'une direction de facile à une direction de difficile aimantation, c'est-à-dire considérable.

En raison de l'importance des énergies mises en jeu, les champs coercitifs que Néel a calculés, en réduisant au minimum les hypothèses relatives à la répartition des défauts, sont supérieurs à ce que donnent la théorie de Becker — surtout lorsque celle-ci est corrigée de l'effet de moyenne signalé — et la théorie de Kersten. Nous rappelons ci-dessous les formules obtenues [5, 23].

Pour le champ coercitif dû aux tensions, le volume relatif perturbé étant v'

$$H'_c \sim 0.191\frac{\lambda^2\sigma^2 v'}{K\mathcal{J}}\left[1,386+\log\sqrt{\frac{2\pi\mathcal{J}^2}{K}}\right] \quad \text{avec} \quad \frac{3}{2}\lambda\sigma \ll K \qquad (4)$$

et

$$H'_c \sim 0,46\,\frac{\lambda\sigma v'}{\mathcal{J}}\left[1,386+\log\sqrt{\frac{4,5\mathcal{J}^2}{\lambda\sigma}}\right] \quad \text{avec} \quad \frac{3}{2}\lambda\sigma \gg K. \qquad (5)$$

Pour un volume relatif v'' d'inclusions non magnétiques, on a un champ coercitif

$$H''_c \sim \frac{2Kv''}{\pi\mathcal{J}}\left[0,386+\log\sqrt{\frac{2\pi\mathcal{J}}{K}}\right]. \qquad (6)$$

Pour un mélange de deux phases, $\mathcal{J}_m$ étant l'aimantation spontanée moyenne et $\overline{\mathcal{J}}^2$ le carré moyen de l'aimantation spontanée, on a

$$H_c \sim \frac{2}{\pi}\frac{K}{\mathcal{J}_m}\frac{\overline{\mathcal{J}}^2-\mathcal{J}_m^2}{\mathcal{J}_m^2}\left[0,388+\log\sqrt{\frac{2\pi\mathcal{J}_m^2}{K}}\right]. \qquad (7)$$

La formule donnant H_c en fonction des tensions est difficile à vérifier. On peut remarquer, avec Néel, que pour σ grand et v' voisin de 1, elle tend vers une formule du type de celle de Becker $H_c \sim \frac{\lambda\sigma}{\mathcal{J}}$: l'effet de moyenne qui détruit la validité de celle-ci dans le cas de zones perturbées de petit volume intervient beaucoup moins dans ce cas. La formule des inclusions non magnétiques a été vérifiée par Néel à l'aide d'expériences antérieures (*fig.* 3). Elle cesserait d'être valable pour des inclusions trop grandes, aux limites desquelles se formeraient des domaines de fermeture [Néel, 28, 58] réduisant l'énergie due au champ de dispersion. Elle ne serait pas davantage valable pour des cavités trop

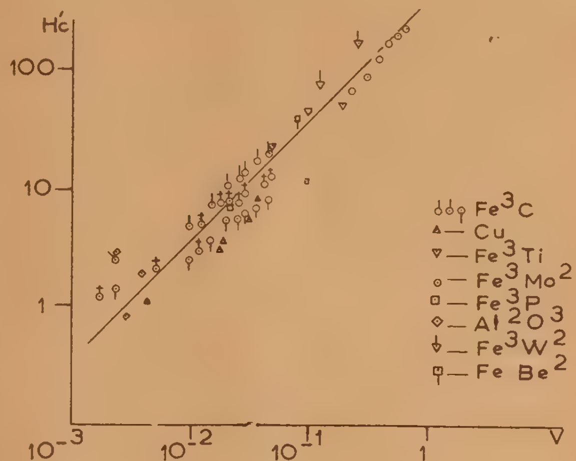


Fig. 3.

petites dont l'énergie magnétique spécifique est fonction du diamètre. En définitive, comme l'avait déjà remarqué Kersten par exemple, les inclusions interviennent non seulement en fonction de leur volume relatif, mais aussi de leur dimension. Les courbes calculées par Néel (*fig.* 3 *bis*) dans un

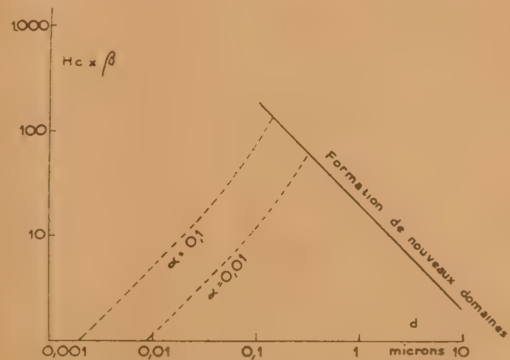


Fig. 3 *bis*. — Champ coercitif H_c (à un facteur β près) et diamètre d des cavités.

mémoire [28] où il a plus spécialement considéré ce problème mettent bien en évidence l'existence d'une dimension optimum qui, pour le fer, est de l'ordre de l'épaisseur de paroi, soit de l'ordre de 500 à 1000 Å.

Récemment Hoselitz [21] utilisant une remarque de Néel, selon laquelle la loi d'approche à la satu-

ration fait également intervenir les champs de dispersion, a entrepris une vérification pour des alliages à base de Ni, Al, Co. On sait, en effet [*voir* par exemple 24, 25, 27] que ces alliages sont formés de deux phases d'aimantation spontanée différente. On peut déduire de l'approche à la saturation $\mathfrak{J}$ et une valeur globale K' de l'anisotropie tenant compte à la fois de l'anisotropie magnétocristalline proprement dite et de l'anisotropie des tensions et perturbations. Voici les résultats qu'il obtient :

	Alcomax II isotrope		Hycomax isotrope		Alcomax IV isotrope	
	trempé seulement.	complètement. traité.	trempé seulement.	complètement traité.	trempé seulement.	complètement traité.
H_c mesuré	233	510	–	720 à 750	120 à 130	550
H_c calculé	200	450	296	826	188	243

Hoselitz attribue l'écart observé pour l'Alcomax IV à une orientation marquée des cristallites.

On peut remarquer que des alliages de ce type tiennent à la fois du ferromagnétique connexe et des dispersions. Tant Néel [26] que Stoner [13] ont traité par exemple de leur orientation à chaud dans un champ magnétique en considérant la phase la plus magnétique comme étant dispersée à l'intérieur de la phase moins magnétique, Kittel, Nesbitt et Shockley [56] ont vérifié cette hypothèse. Les expériences de Hoselitz montrent que les deux points de vue se rejoignent. Nous allons considérer maintenant plus en détail le champ coercitif des grains isolés formant un seul domaine.

3. Les conditions nécessaires pour qu'un grain ferromagnétique constitue un domaine élémentaire. — On attribue généralement à Frenkel et Dorfman [29] l'idée que des grains ferromagnétiques suffisamment petits constituent un domaine élémentaire. Si leur démonstration est discutable,



Fig. 4.

leur évaluation de la dimension critique (1000 Å) concorde avec les premiers résultats expérimentaux obtenus huit ans plus tard par Elmore [17]. En faisant l'étude de la courbe d'aimantation d'une suspension de particules colloïdales d'oxydes de fer, celui-ci a vérifié que des grains dont il évalue le diamètre à 170 et 210 Å se comportent comme des aimants rigides. Kittel a repris la question au point de vue théorique [18] : considérant l'énergie libre d'une particule cubique ou sphérique (*fig.* 4) formant un seul domaine et celle de la même particule formant deux ou quatre domaines, séparés par des parois de Bloch, il a fait remarquer qu'au-dessous d'une certaine dimension, la première configuration, correspondant à un minimum d'énergie, est la plus stable. Il trouve que le diamètre critique est voisin de 100 Å pour le fer, soit de l'ordre de l'épaisseur de la paroi de Bloch; par suite, « la configuration à quatre domaines ne doit pas être interprétée d'une manière trop littérale ». Pour le fer le résultat de Kittel est effectivement trop petit; mais pour des substances de grande anisotropie, son raisonnement donne un bon résultat : pour le MnBi de Guillaud, la dimension critique est de l'ordre de 8 000 Å alors que δ n'est que de l'ordre de 200 Å [19].

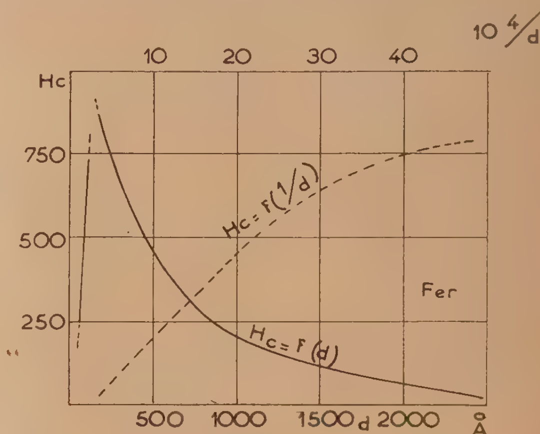


Fig. 5.

Néel a proposé de substituer au grain à deux ou quatre domaines du raisonnement précité un modèle à lignes de forces circulaires dans des plans perpendiculaires à un diamètre, sans pôles libres mais aussi sans parois; il trouve ainsi pour le fer un diamètre critique de 320 Å. Néel, Weil et Aubry [33] ont effectivement constitué des aimants avec des poudres de fer réduit ayant des diamètres de cet ordre : Bertaut a mesuré leurs dimensions grâce à une étude des largeurs de raies Debye-Scherrer (*fig.* 5); Weil a trouvé par les chaleurs de mouillage [31], 450 Å. Enfin, pour des poudres de ferro-nickel préparées d'une manière analogue, Galt [55] a trouvé au microscope électronique des dimensions allant de 500 à 3 000 Å; les poudres de Galt, préparées à partir d'oxalate au lieu de formiate sont d'ailleurs

certainement plus grosses que celles de Néel, Weil et Aubry [1].

4. **Champ coercitif des grains fins.** — Les grains fins constituant des domaines élémentaires, le mécanisme décrit au paragraphe 2 ne s'applique plus; l'aimantation ne peut plus changer que par une rotation simultanée des spins. Nous laisserons bien entendu de côté le cas où, comme dans les expériences d'Elmore, c'est une rotation matérielle du grain qui se produit. Les trois facteurs qui s'opposent à la rotation de l'aimantation sont alors l'anisotropie magnéto-cristalline, l'anisotropie de tension et l'anisotropie de forme; ce sont eux qui déterminent le couple qu'il faut exercer pour faire tourner l'aimantation, c'est-à-dire le champ coercitif. Le rôle des deux premiers a été, comme nous l'avons vu, reconnu depuis longtemps, pour les ferromagnétiques connexes. Le rôle du troisième, qui fait en définitive intervenir le champ démagnétisant du grain n'a été découvert que récemment et presque en même temps pour les aciers et les poudres [5, 11, 6]. Les formules donnant le champ coercitif des poudres peuvent, quelle qu'en soit l'origine, se mettre sous la forme $H_c = \frac{F}{\mathcal{J}}$, F représentant soit une grandeur proportionnelle à K [2, 9, 10], soit une grandeur proportionnelle à $\lambda\sigma$ [1, 10, 12, 13], soit une grandeur proportionnelle à la différence des énergies dues aux champs démagnétisants $(N_2 - N_1)\mathcal{J}^2$ suivant deux axes extrêmes d'un ellipsoïde de rotation équivalent à la poudre [11, 6, 12, 13]. On a donc

$$H_c \sim \frac{2K}{\mathcal{J}}, \tag{8}$$

$$H_c \sim \frac{3}{2}\frac{\lambda\sigma}{\mathcal{J}}, \tag{9}$$

$$H_c \sim (N_2 - N_1)\mathcal{J}. \tag{10}$$

Ces formules ne sont valables que pour des grains ayant tous même orientation. Si cette condition n'est pas réalisée, il faut multiplier par environ 0,5 la valeur de H_c calculée, comme le montrent la théorie [13, 6] et l'expérience [34]. Pour fixer les ordres de grandeur, nous rappelons ci-dessous les valeurs qui ont été calculées pour les trois métaux ferromagnétiques usuels.

		Fer.	Cobalt.	Nickel.
Anisotropie magnétique		250	3000	70
Tensions		300	300	2000
Anisotropie de forme	aiguilles très allongées	5300	4400	1550
	répartition de Néel	1400	1150	400

Pour un alliage à très forte anisotropie magnétique comme MnBi on peut s'attendre à trouver, lorsqu'il est orienté 33 000 Oe.

[1] Pour un nickel ex-formiate, Kittel, Galt et Campbell [59] ont trouvé 200 Å.

On devrait observer une superposition des trois effets que nous venons de rappeler; or, ces valeurs n'ont pratiquement jamais été atteintes. En effet nous avons déjà vu que pour obéir aux formules ci-dessus, les grains devaient être suffisamment petits et ils peuvent ne pas tous l'être dans les échantillons examinés (*cf.* § 5); nous verrons de plus (§ 9) qu'ils ne doivent pas être trop petits : ils auraient alors un champ coercitif nul. Enfin nous avons supposé que les grains étaient indépendants; or, on n'opère pas pratiquement avec des poudres de dilution infinie : nous examinerons au paragraphe 8 le rôle de la densité de tassement des grains.

5. **Grains plus gros que la dimension critique.** — Le champ coercitif varie en fonction du diamètre des grains. On trouvera par exemple chez Kœnigsberger [32] un résumé des résultats obtenus dès 1939 avec les oxydes magnétiques du fer [15, 16] montrant que, aux dimensions qu'on atteint commodément par pulvérisation mécanique, H_c varie assez exactement comme $\frac{1}{d}$.

Grâce à son étude de MnBi, dont le diamètre critique est particulièrement grand, Guillaud [8] a pu montrer que la loi en $\frac{1}{d}$ n'est pas exacte mais que H_c tend vers une limite qui n'est d'ailleurs pas encore atteinte à 3 microns, diamètre le plus petit qu'il ait pu séparer (*fig.* 6).

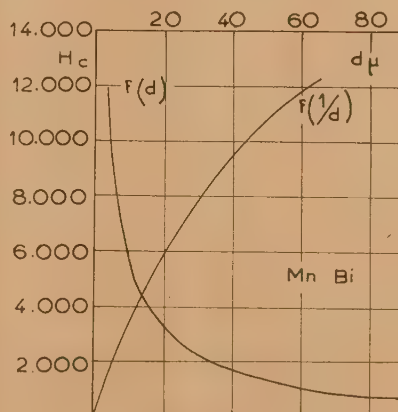


Fig. 6.

Les mesures de Bertaut, faites sur le fer, ont été effectuées sur les poudres bien plus fines que donne la méthode chimique générale de Néel, Weil et Aubry [33]. On voit, figure 5, que la loi en $\frac{1}{d}$ n'est également valable qu'aux forts diamètres et que H_c tend vers un maximum au-dessous de 200 Å.

L'interprétation des courbes de Guillaud et de Bertaut est rendue délicate par le fait que ni l'un ni l'autre n'ont cherché à tenir compte de l'influence sur le champ coercitif des interactions entre les grains. Or, la densité de tassement d'une poudre est fonction de son diamètre et est, toutes choses égales d'ailleurs, plus faible pour les poudres fines qui peuvent de ce fait simuler un champ coercitif trop grand relativement, ce qui modifie l'allure de la courbe. Dans le cas de la poudre de fer, une variation simultanée de l'anisotropie de forme et du diamètre des grains en fonction des conditions de préparation peut avoir également modifié l'allure de la courbe [30].

Kittel [35, 19] a donné une théorie de la variation du champ coercitif en fonction du diamètre $2r$ des grains en examinant les conditions de déplacement d'une paroi dans un grain sphérique; il calcule ainsi $H_c = H_c^0\left(1 - \frac{r}{r_0}\right)$, formule qui rend compte d'une manière au moins qualitative des faits. Guillaud [34], poursuivant l'étude du mouvement des parois suivant les mêmes principes que Kittel, a interprété qualitativement l'influence qu'il a constatée du champ de saturation sur le champ coercitif mesuré.

6. **Le champ coercitif dû à l'anisotropie magnétique.** — La loi donnant H_c en fonction de $\frac{K}{\mathcal{J}}$ est relativement facile à vérifier. La constante d'anisotropie varie souvent beaucoup avec la température, et en tous cas beaucoup plus vite que l'aimantation $\mathcal{J}$. Il est donc aisé de séparer, par une simple étude de la variation thermique, le rôle de l'anisotropie de forme de celui de l'anisotropie magnétique. Malheureusement la connaissance très incomplète que nous avons à l'heure actuelle des magnétostrictions à saturation en fonction de la température ne permet pas d'en distinguer une éventuelle influence d'un champ coercitif proportionnel à $\lambda\sigma$.

Les études ont porté d'abord sur les alliages à très forte anisotropie (MnBi, Mn_2Sb) [Guillaud, 8, 36], où l'effet d'anisotropie est sensiblement pur, puis sur le nickel et le cobalt [Weil et collaborateurs, 37, 38, 39, 40] d'interprétation plus délicate.

Pour MnBi, Mn_2Sb et Co dont l'anisotropie s'annule à une température différente du point de Curie en changeant de signe, le champ coercitif prend une valeur faible à cette température; des décalages en température du minimum et le fait qu'il n'est pas nul s'expliquent par l'intervention des deux autres origines de H_c. Pour le nickel au-dessous de 100° K on vérifie [39] également que le champ coercitif est proportionnel à $\frac{K}{\mathcal{J}}$.

Lorsqu'on cherche à préciser le coefficient numérique de $\frac{K}{\mathcal{J}}$ dans la formule de H_c des difficultés apparaissent. Guillaud a vérifié que l'orientation double H_c mais trouve par exemple un coefficient deux fois trop petit pour MnBi; les courbes de $\frac{K}{\mathcal{J}}$ et H_c en fonction de la température n'ont pas des

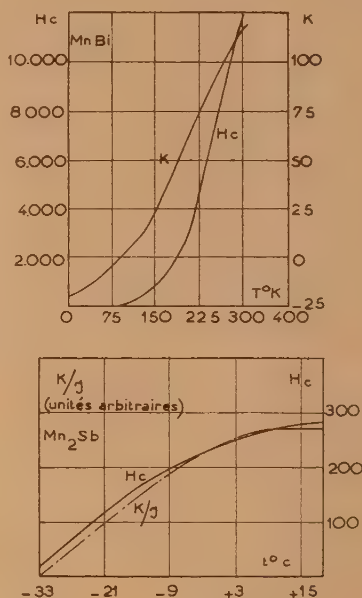


Fig. 7.

ordonnées exactement proportionnelles ([2]). Pour le nickel et le cobalt, Weil trouve un coefficient près de 10 fois trop petit. Les actions de voisinage (densité de tassement) ne justifient pas de tels écarts (*fig.* 8). On peut plutôt penser que les grains de MnBi sont trop gros pour être formés d'un seul domaine comme l'a suggéré Guillaud. Dans le cas des préparations par voie chimique (Ni, Co) on peut envisager qu'une certaine proportion d'entre eux est trop petite et abaisse le champ coercitif moyen (*cf.* § 9).

Enfin, il est possible que, au lieu de s'ajouter comme nous l'avons supposé *a priori*, les diverses causes de champ coercitif se contrarient mutuellement. Comme le montre une photographie au microscope électronique [57] reproduite ci-dessous (*fig.* 9, sauf le cliché supérieur gauche qui représente l'oxyde), le cobalt hexagonal réduit s'agglomère en plaquettes larges, situées vraisemblablement dans le plan perpendiculaire à l'axe sénaire. Celui-ci, direction de facile aimantation pour le grain isolé

([2]) Comme on reste loin du point de Curie, $\mathcal{J}$ varie peu pour MnBi.

et sphérique, devient direction de difficile aimantation au point de vue de la forme.

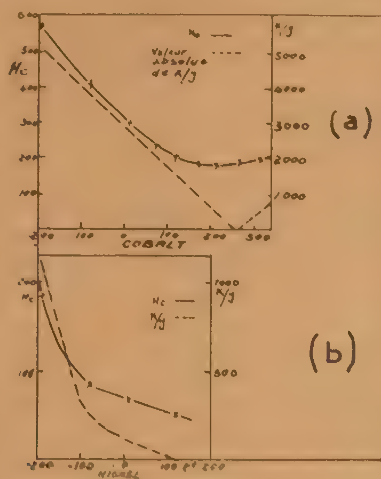


Fig. 8.

Les poudres de métaux ferromagnétiques à grande anisotropie apparaissent comme le matériau de choix pour les aimants permanents de très grande

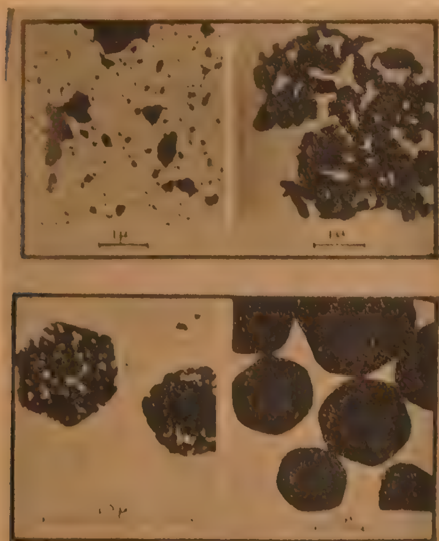


Fig. 9.

force coercitive tels qu'on les demande dans certaines applications spéciales. Les MnBi de Guillaud, orientés, atteignent 13 000 Oe. Les ferrites de cobalt de Néel, Weil et Aubry atteignent 4 000 Oe ([3]), les Pt — Fe, préparés avec surstructure et en grains fins [Weil, 41, 42] atteignent 20 000 Oe ([4]). Malheureusement les champs coercitifs sont plus faciles à déterminer que les constantes d'anisotropie et sauf si une théorie permet un jour de prévoir *a priori* les alliages ou composés donnant un grand K, la théorie que nous venons de rappeler ne sera pas un instrument de découverte.

7. Le champ coercitif dû à l'anisotropie de forme. — La formule donnant H en fonction des coefficients de champ démagnétisant extrêmes d'un ellipsoïde équivalent aux grains et de $\mathcal{J}$ n'est susceptible d'une vérification qu'au voisinage du point de Curie où $\mathcal{J}$ varie rapidement, quand on s'astreint à étudier une poudre déterminée. On peut au lieu de cela préparer plusieurs poudres d'une famille d'alliages d'une manière suffisamment identique pour qu'on puisse admettre que les grains ont même forme ou plus exactement, même répartition de formes. Cette méthode, appliquée aux ferro-nickel entre 10 et 50 pour 100 — soit une zone de concentration où, à température ordinaire, ils ont faible K et faible λ — a montré [43] une bonne proportionnalité de H_c et de $\mathcal{J}$.

Pour évaluer le coefficient numérique, il faut faire une hypothèse au sujet de $N_1 - N_2$. Néel a proposé de considérer la poudre comme formée uniquement d'ellipsoïdes allongés dont le rapport des axes est $1 + \varepsilon$, ce qui donne

$$H_c = 0,48(N_2 - N_1)\mathcal{J} = 0,48\,\frac{8\pi\mathcal{J}\varepsilon}{5}.$$

En choisissant une répartition un peu arbitraire, favorisant beaucoup les valeurs de ε faibles, il trouve

$$H_c = 0,82\mathcal{J}.$$

Pour des aiguilles très allongées on obtiendrait au contraire $N_1 - N_2 = 2\pi$ (*cf.* par exemple Stoner, 13), soit $H_c = 3\mathcal{J}$.

Pour la famille Fe — Ni signalée ci-dessus, on a obtenu pour $\frac{H_c}{\mathcal{J}}$ des valeurs comprises entre 0,48 et 0,50; pour du fer réduit [44], 0,55 et pour un ferro-cobalt à 30 pour 100 obtenu par réduction 0,56. Les valeurs ainsi calculées sont relatives à une poudre infiniment diluée : elles sont obtenues par une extrapolation vers la densité de tassement nulle. Elles peuvent être affectées par la présence de grains trop gros ou trop petits. Cette réserve faite, on peut remarquer qu'elles témoignent en faveur d'une répartition favorisant plus encore que la théorie de Néel les faibles valeurs de ε.

([3]) Vu leur très grande magnétostriction, on peut se demander si un terme en $\lambda\sigma$ ne contribue pas à cette valeur.

([4]) Newkirk et Smolukowski [60] attribuent aux tensions internes le grand champ coercitif des surstructures des alliages du platine.

Kittel et ses collaborateurs ont effectivement trouvé pour le nickel ex-formiate [59] des grains « quasi-sphériques ».

Il ne semble pas, jusqu'à présent, que des résultats aient été obtenus dans la préparation de poudres — ou de précipitations ferromagnétiques en milieu peu magnétique — ayant la forme d'aiguilles.

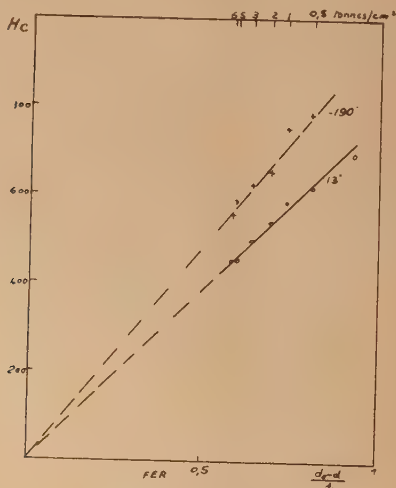
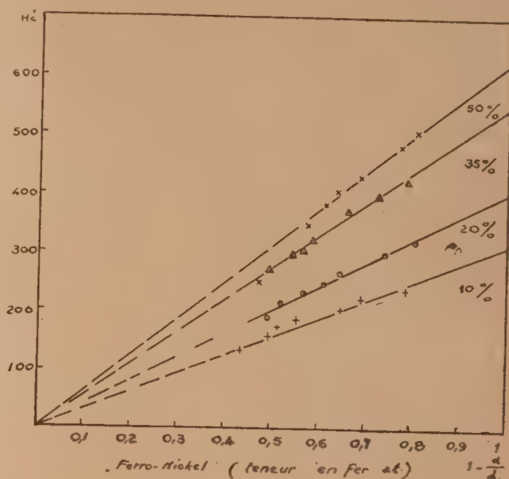


Fig. 10 *a*, *b*.

Une étude directe de la forme des grains, à condition qu'ils soient tous dans les bonnes limites de dimension, au microscope électronique, serait intéressante pour décider de l'exactitude quantitative de l'ensemble de la théorie de l'anisotropie de forme.

8. **Influence de la proportion des vides.** — En considérant une poudre tassée ou comprimée comme un ferromagnétique à cavités réparties



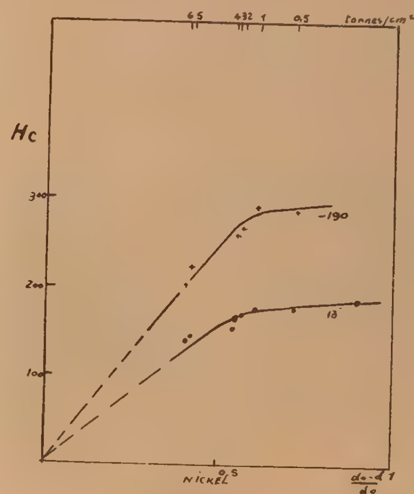


Fig. 10 *c*, *d*.

d'une manière isotrope, Néel [6] remarque que l'énergie est proportionnelle à $v = \frac{d_0 - d}{d_0}$, volume relatif des vides et par conséquent H_c est également proportionnel à cette quantité. Il retrouve ainsi, pour les grandes valeurs de v, une formule du type général décrit pour les inclusions (§ 2). Ces considérations ne valent évidemment que pour le champ coercitif dû à l'énergie de champ démagnétisant. On trouvera aux figures 10 diverses vérifications faites par Weil. La loi linéaire est très bien vérifiée pour le fer, le ferro-cobalt à 30 pour 100, la famille des ferro-nickels déjà cités plus haut, à température

ordinaire où la contribution de l'anisotropie magnétique ou de $\lambda\sigma$ est négligeable. Pour le cobalt, les véritables cavités jouant un rôle sont celles qui sont comprises dans les agglomérats de la figure 9, non sensibles à la compression, et qui ne sont qu'une petite fraction de celles qu'on atteint par la méthode de mesure de densité mise en œuvre; la fraction du champ coercitif due à la forme des grains reste indépendante du tassement mesuré; H_c est sensiblement indépendant de la compression. Enfin, pour le nickel, indépendamment des phénomènes du même genre, il faut peut-être envisager les effets d'une trop grande finesse du grain (§ 9).

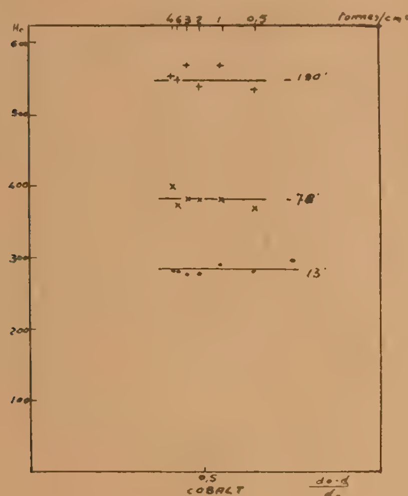


Fig. 10 *e*.

9. **La limite inférieure de la dimension des grains.** — Nous avons rappelé ci-dessus que, pour avoir un grand champ coercitif, les grains ferromagnétiques devaient être très petits. Mais, par contre, pour un atome isolé, il ne saurait être question de ferromagnétisme; d'une manière plus générale, pour un groupe d'atomes trop peu important, les forces d'échange deviennent insuffisantes pour s'opposer à l'agitation thermique : on a un paramagnétique. C'est ce que König [46, 47] a observé par des mesures d'effet Faraday sur des couches de fer dont les éléments constitutifs, mesurés par diffraction électronique, ont un diamètre inférieur à 12 Å.

Par ailleurs, Beischer et Winkel [48] ont vérifié que les aérosols de Fe et Ni, à condition qu'ils soient obtenus au-dessous du point de Curie par décomposition de carbonyles, formaient des chaînes de particules, que les éléments de cette chaîne mesuraient 70 Å et par conséquent que des grains de ce diamètre étaient bien ferromagnétiques. Haul et Schön [49] ont de la même façon vérifié le ferromagnétisme dès 30 à 40 Å pour des oxydes de fer.

Mais, même si ils sont ferromagnétiques au sens que nous venons de voir, il n'est pas évident *a priori* que les divers facteurs qui s'opposent en général à la rotation en bloc de l'aimantation, anisotropie de forme, de tension ou magnétocristalline sont suffisants pour maintenir, dans un grain assez petit, sa direction fixe malgré l'agitation thermique.

Néel [50] a étudié les conditions de stabilité en direction de l'aimantation rémanente d'un grain. La constante de temps de ces rotations spontanées dépend essentiellement de $\exp\left(\frac{v\mathcal{J}H}{kT}\right)$, où H est un champ de l'ordre de grandeur du champ coercitif du grain, quelle qu'en soit l'origine, v le volume du grain et T la température absolue. Pour du fer par exemple, on obtient une constante de temps de l'ordre de 10^9 sec., c'est-à-dire la stabilité absolue, pour v supérieur au volume d'une sphère de 160 Å de diamètre. Pour des grains plus petits, l'aimantation peut tourner spontanément dans un champ nul et leur aimantation rémanente moyenne devient alors nulle. Pour une poudre formée uniquement de grains si petits, on trouvera un champ coercitif nul. Pour une poudre contenant une fraction seulement de tels grains, la rémanente sera réduite à peu près dans la même proportion et le champ coercitif sera évidemment plus faible que le champ coercitif calculé.

Les expériences de Bertaut (*fig.* 5) montrent effectivement pour des substances à grain moyen trop fin une diminution du champ coercitif, descendant par exemple du maximum observé de 750 Oe à 250 Oe pour des poudres mesurant aux rayons X moins de 100 Å.

L'existence d'une dimension critique inférieure est particulièrement sensible lorsqu'on opère sur les catalyseurs de Raney : ces poudres sont obtenues par attaque à moins de 100° d'un alliage d'aluminium par une solution de soude : à des températures si basses le grossissement des grains est très limité. On a mesuré par exemple [Weil, 51, 52] pour du fer 72 Å et pour du nickel 50 Å (détermination aux rayons X par Bertaut). Ces valeurs sont nettement au-dessous des diamètres limites calculés d'après la théorie de Néel. Une forte proportion des grains a donc un champ coercitif nul et le champ coercitif de l'échantillon doit être bien plus petit que celui de poudres plus grossières. Effectivement on trouve 9,6 Oe pour le fer et 10,3 Oe pour le nickel.

Pour se ramener aux valeurs normales, ou tout au moins s'en rapprocher on dispose de deux moyens : soit abaisser la dimension critique inférieure, ce qu'on peut obtenir par abaissement de la température, soit comprimer la poudre ou la chauffer pour amener les petits grains à se fritter.

Effectivement, pour le fer dans l'azote liquide où le diamètre critique est 100 Å contre 160 Å,

H_c remonte à 56 Oe — alors qu'il ne croît que de 36 pour 100 pour du fer réduit — et pour le nickel dans l'hydrogène liquide, où son diamètre critique est de 140 contre 500 Å, H_c monte à 161,5, alors qu'il est multiplié par 3 seulement pour le nickel réduit. On observe également la variation très importante prévue pour la rémanente.

Une compression et un frittage peuvent également faire croître notablement H_c (le multiplier par 3 pour un certain nickel Raney). Ce phénomène a d'ailleurs été observé même sur certains nickels obtenus par réduction du formiate : on peut trouver là une explication du comportement du nickel reproduit figure 10; au lieu de décroître quand on comprime la poudre, le champ coercitif tendrait à croître et ce qu'on observe n'est que la superposition de l'action du frittage, qui a lieu, même à l'ambiante pour des métaux très divisés, et de l'action des vides prévue par Néel : H_c varie peu.

10. **Conclusion.** — Les lignes générales de la théorie du champ coercitif sont aujourd'hui bien établies. Pour les substances massives (à région ferromagnétique connexe), des formules permettent de rendre compte de l'influence des divers facteurs; un important travail de vérification expérimentale reste à faire, tout particulièrement pour vérifier le rôle des tensions internes.

Pour les poudres et d'une manière générale les ferromagnétiques dispersés deux des trois causes de champ coercitif, l'anisotropie de forme et l'anisotropie magnétique ont été soigneusement étudiées; la vérification de l'influence des tensions reste à faire. Les études expérimentales se sont souvent heurtées à la difficulté d'obtenir des grains de « bonne » dimension; oscillant entre la limite inférieure qu'on frôle dans les préparations par voie chimique et la limite supérieure qu'il est difficile de ne pas franchir dans la pulvérisation mécanique, les divers auteurs ont pu vérifier que les théories donnaient un bon ordre de grandeur des valeurs de H_c.

Peut-être l'étude des précipitations ferromagnétiques dans les milieux peu magnétiques ou non magnétiques (aciers austénitiques déformés [53, 54], cuivre ou zinc impurs) où les grains sont plus nettement séparés et peut-être d'une croissance plus facile à commander, en même temps que plus facile à étudier au microscope électronique, fournira-t-elle des renseignements complémentaires ?

D'ores et déjà, la théorie des grains fins a été un guide pour l'obtention d'un nouveau type d'aimants permanents, en poudre agglomérée. Elle indique également la voie à suivre pour leur amélioration : il faut orienter les grains. Enfin, pour des alliages tels que les Alnicos qu'on considère quelquefois comme connexes elle fournit non seulement une valenr correcte du champ coercitif, mais encore un moyen d'interpréter l'orientation à chaud [26].

Remarque de M. Forrer. — Est-il possible de contrôler, par les rayons X par exemple, si le fer en poudre fine est encore cubique; je crois pouvoir déduire de la variation d'aimantation en fonction de la température près du point de Curie que ce fer en poudre fine est quadratique (peut-être pseudo-cubique) ?

Réponse de M. Bertaut. — Lorsque les raies Debye-Scherrer sont très larges, le « dédoublement quadratique » *peut* échapper à l'investigation. Cependant la largeur des raies que j'ai étudiées varie normalement (en $\cos^{-1}\theta$) et non pas suivant une loi imposée par une structure quadratique.

Remarque de M. Stoner. — Je félicite M. Weil de ses expériences sur la variation avec la température du champ coercitif des poudres, qui permettent de distinguer d'une part entre l'anisotropie provenant de la forme et d'autre part l'anisotropie magnétocristalline et l'anisotropie de tension.

Quant à la théorie du champ coercitif dans les ferromagnétiques « connexes », il est bien facile de comprendre les détails des traitements de Becker et Döring et de Kersten; malheureusement les idées de base sont trop simplistes. Au contraire, je suis convaincu que les idées de base de la théorie de Néel, avec les « champs de dispersion » sont tout à fait justes. Malheureusement, il est très difficile de comprendre les détails. J'ai suggéré à un de mes étudiants à Leeds d'étudier soigneusement le grand mémoire de M. Néel sur les champs coercitifs, ce qu'il fait maintenant non sans peine mais avec beaucoup d'enthousiasme. J'espère qu'il lui sera possible de confirmer les détails et de nous donner des éclaircissements, et aussi peut-être de faire des développements lui-même.

Remarque de M. Becker. — Je regrette vivement que Döring et moi ayons été si aveugles, lors de la rédaction de notre livre, devant le rôle important que joue le champ magnétique interne lors de l'aimantation et particulièrement pour le champ coercitif. Ce rôle n'a été apprécié à sa juste valeur que par les beaux travaux du Professeur Néel. Les succès que nous avions dès l'abord obtenus par l'introduction des tensions internes ont fait que nous avons négligé à côté d'elles l'importance du champ interne. Certaines partie de notre livre ont ainsi perdu beaucoup de leur valeur.

Notations.

H_c, H_c^J champ coercitif d'aimantation;
H_c^B champ coercitif d'induction;
B_r aimantation rémanente;
$\mathcal{J}$ aimantation spontanée dans les domaines;
λ magnétostriction à saturation;

σ tension interne;
$\mathcal{J}$ énergie d'échange par centimètre cube;
K constante d'anisotropie (coefficient du 1er terme du développement de l'énergie magnétocristalline);
a paramètre du réseau;
γ énergie par centimètre carré de la paroi de Bloch;
δ épaisseur de la paroi de Bloch;
v, v', v'' volume relatif.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] BECKER. — *Z. Physik*, 1930, **62**, 253.
[2] AKULOV. — *Z. Physik*, 1933, **81**, 790.
[3] KERSTEN. — *Physik. Z.*, 1943, **44**, 63.
[4] KERSTEN. — Grundlagen einer Theorie der Ferromagnetischen Hysterese und der Koerzitivkraft (Hirzel, Leipzig, 1943).
[5] NÉEL. — Bases d'une nouvelle théorie générale du champ coercitif. *Ann. Univ. Grenoble*, 1946, **22**, 299.
[6] NÉEL. — *C. R. Acad. Sc.*, 1947, **224**, 1550.
[7] BECKER et DÖRING. — *Ferromagnetismus*, Springer, Berlin, 1949, p. 43 et suiv.
[8] GUILLAUD. — *Thèse*, Strasbourg, 1943.
[9] GUILLAUD. — Pli cacheté déposé le 8 mars 1943. *C. R. Acad. Sc.*, 1949, **229**, 992.
[10] GUILLAUD. — *Comm Soc. franç. de Physique*, Strasbourg, 31 mai 1947; *J. Physique Rad.*, 1947, VIII, **8**, 34 S.
[11] NÉEL L. et WEIL L. — *Congr. Internat. d'Électr.*, 8 juillet 1946; *Ann. Univ. Grenoble*, 1946, **22**, 72.
[12] STONER. — *Nature*, 1947, **160**, 650.
[13] STONER. — *Phil. Trans. Roy. Soc.*, 1948, A, **240**, 599.
[14] SCHRÖDER H. — *Ann. Physik*, 1939, **36**, 71.
[15] GOTTSCHALK V. — *Physics*, 1935, **6**, 127.
[16] SAPPA. — *Ricerca Scientifica*, 1937, **8**, 413.
[17] ELMORE. — *Phys. Rev.*, 1938, **54**, 1092.
[18] KITTEL C. — *Phys. Rev.*, 1946, **70**, 965.
[19] KITTEL C. — *Rev. of Mod. Physics*, 1949, **21**, 541.
[20] BECKER R. — Physics of Solids, Fiat Review of German Science, Dietrich, Wiesbaden, 1948.
[21] HOSELITZ K. — *Research*, 1950, **3**, 77.
[22] KERSTEN H. — *Z. Physik*, 1948, **124**, 714.
[23] NÉEL L. — Intern. Conf. on the physics of metals, La Haye, 1948, p. 225.
[24] CHOUBINA L. A. et CHOUR J. S. — *J. Tekh. Fiz. U.R.S.S.*, 1949, **19**. 88.
[25] BRADLEY A. J. et TAYLOR A. — *Magnetism*, London, 1938, p. 91; *Proc. Roy. Soc.*, 1938, A, **166**, 353.
[26] NÉEL L. — *C. R. Acad. Sc.*, 1947, **225**, 109.
[27] SUCKSMITH W. — *Proc. Roy. Soc.*, 1939, A, **171**, 525.
[28] NÉEL L. — *Cahiers de Physique*, 1944, n° **25**, 21.
[29] FRENKEL et DORFMAN. — *Nature*, 1936, **126**, 274.
[30] BERTAUT F. — *C. R. Acad. Sc.*, 1949, **229**, 417.
[31] WEIL L. — *C. R. Acad. Sc.*, 1948, **227**, 42.
[32] KŒNIGSBERGER, 18 septembre 1939; *Phil. Mag.*, 1947, **38**.
[33] NÉEL, WEIL et AUBRY. — Brev. Fr., 7 avril 1942.
[34] GUILLAUD C. — *J. recherches C. N. R. S.*, n° **9**, 1949.
[35] KITTEL C. — *Phys. Rev.*, 1948, **73**, 810.
[36] GUILLAUD C. — *C. R. Acad. Sc.*, 1949, **229**, 818.
[37] WEIL L., MARFOURE S. et BERTAUT F. — *J. Physique Rad.*, 1948, VIII, **9**, 203.
[38] WEIL L. et MARFOURE S. — *J. Physique Rad.*, 1947, VIII, **8**, 358.
[39] WEIL L. — *C. R. Acad. Sc.*, 1949, **228**, 1581.
[40] WEIL L. — Congrès de Métallurgie des Poudres, Graz, 1948.
[41] WEIL L. — Congrès de Physique du Méta de Bristol, 1947, Physical Society London.
[42] WEIL L. — Brev. Fr. n° 943.100 du 7 février 1947.
[43] WEIL L. — *C. R. Acad. Sc.*, 1948, **227**, 1347.
[44] WEIL L. — *C. R. Acad. Sc.*, 1947, **225**, 229.
[45] NÉEL L. — *C. R. Acad. Sc.*, 1947, **224**, 1488.
[46] KÖNIG H. — *Optik*, 1948, **3**, 101 et 201.
[47] KÖNIG H. — *Naturwissenschaften*, 1946, p. 71.
[48] BEISCHER D. et WINKEL A — *Naturwissenschaften*, 1937, **25**, 420.
[49] HAUL R. et SCHÖN Th. — *Z. Elektrochemie*, 1939, **45**, 663.
[50] NÉEL L. — *C. R. Acad. Sc.*, 1949, **228**, 664.
[51] WEIL L. — *C. R. Acad. Sc.*, 1949, **229**, 584.
[52] WEIL L. — *Comm. Soc. franç. de Physique, J. Phys. Rad.*, 1950, VIII, **11**, 6 S.
[53] HOBSON, CHATT et OSMOND W. J. — *Iron and Steel*, 1948, **21**, 555.
[54] HOBSON P. T. et OSMOND W. J. — *Nature*, 1948, **161**, 562.
[55] GALT J. K. — *Phys. Rev.*, 1950, **77**, 845.
[56] KITTEL C., NESBITT E. A. et SHOCKLEY W. — *Phys. Rev.*, 1950, **77**, 839.
[57] MC CARTNEY et ANDERSON. — *J. of Appl. Physics*, 1947, **18**, 902.
[58] NÉEL L. — Congr. de Métallurgie des Poudres, Graz, 1948.
[59] KITTEL C., GALT J. K. et CAMPBELL, W. E. — *Phys. Rev.*, 1950, **77**, 725.
[60] NEWKIRK J. B. et SMOLUCHOWSKI R. — *Phys. Rev.*, 1950, **77**, 749.
[61] NESBITT E. A. — *Phys. Rev.*, 1950, **78**, 638.

RECENT PROGRESS IN THE FIELD OF PERMANENT MAGNETS

By K. HOSELITZ.

Sommaire. — Après un bref rappel des conditions techniques exigées pour la construction des aimants permanents, le rapport classe les alliages magnétiques en quatre types principaux : les aciers à aimants, les alliages durcissant par précipitation, les alliages durcissant par diffusion et les aimants en poudres comprimées. Les aciers ne sont pas étudiés et quelques alliages à durcissement par précipitation seulement sont mentionnés : le « vicalloy » et les alliages fer-nickel-cuivre. On étudie, de façon plus détaillée, les alliages durcissant par diffusion et, après un bref historique de leur développement, on décrit les plus récents et les plus utiles d'entre eux, comme l'alcomax et l'alnico V. On tente d'expliquer le champ coercitif élevé et l'anisotropie de ces matériaux. Leur champ coercitif élevé est attribué à l'hétérogénéité magnétique des alliages et les résultats expérimentaux sont en accord quantitatif raisonnable avec la théorie. L'origine de l'anisotropie réside probablement dans la forme des aggrégats hétérogènes, due à l'action du champ magnétique pendant le refroidissement. On indique les derniers progrès réalisés avec la construction des éléments à cristaux orientés parallèlement, qui ont des propriétés magnétiques supérieures à celles des aimants à cristaux orientés au hasard.

Technical Requirements. — In the majority of applications of permanent magnet materials the salient requirement is that a high magnetic field should be maintained in an air gap of the magnet system. The system must often be stable against external influences of changing temperature, mechanical vibration or shock or electromagnetic fields and this should be achieved preferably with a minimum of magnet alloy. For this purpose it is necessary that the magnet system is correctly designed. The basic principles governing the design of permanent magnets working under static conditions, i.e. in systems where there are no considerable external demagnetising fields, have been adequately described by Evershed [1920]. From these considerations it is clear that the most important characteristic of a permanent magnet material is its BH_{max} product and the flux density and demagnetising field strenght corresponding to the BH_{max} point. The significance of the BH_{max} point has been described extensively and variously in the existing literature and I do not propose to enter any further into this question.

If the magnet is applied in an instrument or apparatus which involves either a varying external reluctance or a varying external magnetising force, the question of the economic utilisation of the material suffers some slight modification and the minor hysteresis loops have to be considered, as has already been pointed out by Evershed. For the case of varying external reluctance only, the working point of the permanent magnet should preferably be chosen on that minor hysteresis loop on which the useful recoil energy is a maximum. A number of workers have attempted to find algebraical solutions to the problem of determining the optimum magnet dimensions for a given application from the demagnetisation curve of the permanent magnet material. Such solutions usually rely on the assumption that the major hysteresis loop in the second quadrant obeys an algebraical equation, usually of the second order and whilst such design principles are possibly of considerable practical importance they are our not thought to be of fundamental scientific interest. Useful contributions to the subject have been made by Hornfeck and Edgar [1940], Desmond [1945, 1949] and Sanford [1944].

Even greater complications arise in the case of external magnetising forces, arising for instance, from armature reaction in a generator or magneto.

These also have, to some extent, been dealt with by the above authors. In the present account design considerations are not included because a superficial description would be inadequate and a detailed treatment would make this report intolerably long.

In principle it is considered that the most important characteristics are those of the major hysteresis loop, probably with the addition of the reversible permeability or recoil permeability. Considerable ambiguity is found in the values quoted for recoil permeability of permanent magnet materials by various authors and hence no figures are given in the present report.

In an efficient permanent magnet material in general one desires a high coercive force, a high remanence and a high energy product. Furthermore the manufacturing process will govern the external shape of the magnet and in some cases the mechanical properties will influence the application.

There exists four main types of permanent magnet materials :

Firstly magnet steels, which are essentially carbon steels with additional elements. These are by now standardised and cannot be claimed in any way

to be classed as recent developments. They are, therefore, not dealt with in this account, except for the tabulation of their main properties in Table I.

TABLE I.

Composition, magnetic, physical, mechanical properties and heat treatment of magnet steels.

Name.	Nominal composition percent (Rest Fe). C.	W.	Cr.	Co.	Others.	B_r (Gauss).	H_c (Oersted).	BH_{max} G. O. ($\times 10^{-6}$).	Saturation $4\pi J_s$ (Gauss).	Density d (g : cm³).
Carbon steel (¹)	0.9–1.0	–	–	–	–	9 500	50	0.2	19 800	7.8
Tungsten steel	0.7	6	0.3	–	–	10 500	66	0.3	16 500	8.1
Chromium steel	0.9	–	3.5	–	–	9 800	70	0.285	17 000	7.76
C-M steel (G. only)	0.95	–	5.0	–	Mn. 1.0	9 700	75	0.35	17 300	7.75
W-H steel (G. only)	1.0	0.5	3.8	2.0	0.25	9 800	83	0.39	18 500	7.81
3 percent cobalt steel (G. : kobalt 100) (²)	1.0	0-1.0	5-9	3	Mo. 0–1.5	7 200	130	0.35	15 800	7.7
6 percent cobalt steel (G. : kobalt 120)	1.0	0–1.0	5–9	6	0–1.5	7 500	145	0.44	16 100	7.75
9 percent cobalt steel (G. : kobalt 160)	1.0	0–1.0	5–9	9	0–1.5	7 800	160	0.50	16 800	7.8
15 percent cobalt steel (G. : kobalt 200)	1.0	0–1.0	5–9	15	0–1.5	8 200	180	0.62	17 200	7.9
17 percent cobalt steel (U. S. A. only)	0.75	8	2.5	17	–	9 000–9 500	150–170	0.65	–	8.35
20 percent cobalt steel	1.0	0–1.0	5–9	20	0–1.5	8 500–9 000	200–210	0.75	–	–
35 percent cobalt steel (G. : kobalt 300)	0.9	5–6	3–6	35	–	9 000	250	0.95	16 300	8.15
40 percent cobalt steel	0.7	5	4.25	40	–	10 000	242	1.03	–	8.15

(¹) Unless otherwise specified; steels are available in Great Britain.
(²) Equivalent to British steel, available under the name shown in country indicated by letter G. : Germany : U. S. A. : United States of America.

TABLE II.

Magnetic properties of precipitation Hardening Magnetic alloys.

Name. Commercial alloys.	Composition by weight (percent).	B_r (Gauss).	H_c (Oersted).	BH_{max} G. O. ($\times 10^{-6}$).	Saturation $4\pi J_s$ (Gauss).	Density d (g : cm³).
Comalloy (U. S. A. : Comol, Remalloy).	17 Mo, 12 Co, bal. Fe	10 000	230	1.0	–	7.7
Cunife I (U. S. A.). Magnetoflex (G.).	60 Cu, 20 Ni, bal. Fe	5 400–6 000	590–350	1.0–1.85	–	8.1
» II (U. S. A.)	50 Cu, 20 Ni, 2,5 Co, bal. Fe	7 300	260	0.78	–	8.1
Cunico I »	50 Cu, 21 Ni, 29 Co	3 400	660–710	0.8–0.85	–	7.8
Cunico II »	35 Cu, 24 Ni, 41 Co	5 300	450	0.99	–	7.8
Vicalloy I (U. S. A.)	52 Co, 9.5 V, bal. Fe	9 000	300	1.0	14 300	7.7
Vicalloy II »	52 Co, 13 V, bal. Fe	9 000–10 500	370–470	2.0–3.5	–	7.6

Secondly there are various types of precipitation hardening permanent magnet alloys which can be worked by hot or cold working methods. Here we have the conventional alloys such as iron-cobalt-molybdenum, iron-nickel-copper, and iron-cobalt-vanadium. Many of the precipitation hardening alloys can be cold worked and after severe cold reduction a pronounced anisotropy in the rolling or wire drawing direction is observed. The manufacture of these materials is usually expensive and they are used only to a small extent. Their characteristics are quoted in Table II.

Thirdly there are the diffusion hardening magnet alloys (Table III) based on the iron-nickel-aluminium system with additions of one or more of the elements cobalt, copper, titanium and niobium. By far the greatest number of modern permanent magnets are made from one of the many good alloys of this group. Some of these alloys exhibit a pronounced magnetic anisotropy when heat treated in a magnetic field and these anisotropic alloys are the most efficient modern permanent magnet alloys. The iron-nickel-aluminium alloys are all brittle and hard and at present there is no way of making them workable.

TABLE III.

Magnetic properties of diffusion hardening Magnet alloys.

Name.	Nominal composition percent (Rest Fe). Al.	Ni.	Co.	Cu.	Ti.	B_r (Gauss).	H_c (Oersted)	BH_{max} G. O. (×10⁻⁶).	Saturation $4\pi J_s$ (Gauss).	Density d (g : cm³).
Isotropic alloys :										
Alni (U. S., alnico III)	13	24	–	3.5	–	6 200	480	1.25	9 850	7
» (high coercive)	12	32	–	–	0–0.5	4 700	700	1.25	–	–
Alnico (U. S., alnico II)	10	17	12	6	–	8 000	500	1.7	12 500	7.45
» (G. œrstit 700)	10	20	13.5	6	0,25	6 500	630	1.7	12 300	7.45
Hynico II	–	–	–	–	–	5 500	920	1.6	–	–
Alnico I (U. S.), œrstit spezial (G.)	12	20–22	5	–	–	6 800	480	1.4	–	6.9
» IV (U. S.)	12	27–28	5	–	–	5 750	695	1.3	–	7
» XII (U. S.), œrstit 1000 (G.)	6	18	35	–	8	6 000	975	1.6	–	7.2
Œrstit 800 (G)	9	18	19	4	4	6 600	750	1.95	–	–
New K. S. (J.) (*)	3,7	17.7	27.2	–	6.7	6 500	850	2.0	–	7.4
Anisotropic alloys :										
Alcomax I	7.5	11	25	3	1.5	12 000	475	3.5	–	7.3
» II	8	11	21	4.5	–	12 400	575	4.3	14 000	7.5
					Nb.					
» III	8	13.5	24.5	3	0.5–1	12 500	650	4.8–5.6	14 000	7.35
» IV	8	13.5	24.5	3	1–3	11 800	775	4.3–5.0	13 000	7.38
					Ti.					
Ticonal { (U. S. Alnico V) (G. Alnico 400) }	8	14–15	24	3	0–3	12 500	575	3.8–5.5	14 000	7.3
Alnico VI (U. S.)	8	15	24	3	0.5–1	10 500	720	3.5–4.0	–	7.43
Hycomax	9	21	20	1.6	–	9 000	830	3.3	13 100	7.25

(*) Japan.

TABLE IV.

Magnetic properties of permanent magnet materials made from powders.

Name.	Composition by weight (percent).	B_r (Gauss).	H_c (Oersted).	BH_{max} G. O. (×10⁻⁶).	Density d (g : cm³).
Vectolite (U. S. A.)	30 Fe_2O_3, 44 Fe_3O_4, 26 Co_2O_3	1 600	900	0.5	3.12
Caslox	17 Co, 56 Fe, 27 O_2	1 100	700	0.21	3.25
Tromalit 600 (G)	13,5 Al, 28 Ni, bal Fe	3 500	600	0.63	5.2–5.5
» 700 (G.)	12 Al, 10 Co, 4 Cu, 24 Ni, bal. Fe	3 800	700	0.76	5.2–5.5
» 800 (G.)	9 Al, 19 Co, 4 Cu, 18 Ni, 4 Ti, bal. Fe	4 200	800	0.97	5.2–5.5
Iron (F.) (*)	Reduced iron, powder	5 000	600	1.0	4.3
Iron-Cobalt (F.)	Reduced iron, 30 cobalt	8 000	500	1.7	–

(*) France.

Consequently these alloys have to be cast approximately to shape and final accurate dimensions have to be achieved by grinding.

Finally there is a large number of various permanent magnet materials made by processes of powder metallurgy, but it does not appear at present as though their practical importance would justify a very extensive discussion. Some of these materials are included in Table IV.

The most notable discoveries along newer lines, are based on the magnetic properties of ferromagnetic materials in a fine state of sub-division (Néel, Weil and Aubry, 1942). Magnets composed of powder particles each of which are smaller than a given critical size exhibit large coercive forces and this fact is used in manufacturing permanent magnets out of chemically produced colloidal powders of pure iron or iron-cobalt.

Precipitation Hardening Permanent Magnet Alloys. — It was suggested by Seljesater and Rogers [1931] and Köster [1932 *a*, *b*] that precipitation of a second phase from a supersaturated solution could be utilised in producing materials of high magnetic hardness for permanent magnets. The alloys investigated where those which form

extended solid solutions with iron at high temperatures with decreasing solubility at low temperatures, i.e. iron-molybdenum, iron-tungsten, iron-beryllium and iron-titanium. In order to obtain a supersaturated solid solution these alloys have to be quenched from high temperatures and subsequently precipitation hardening occurs during tempering at temperatures between 400 and 700° C. The coercive forces obtained vary from 50 to 220 Oe, depending on composition and heat treatment. None of the binary alloys has better properties than 35 percent cobalt steel.

However, ternary alloys produced by the addition of either chromium or cobalt to some of the binary iron alloys, but especially the alloys of iron, cobalt and molybdenum, show properties (Köster, 1932 *a*, *b*; Scheil, Bischof and Schulz, 1934) which were equal or even better than those of the best cobalt steel, at the same time promising cheaper manufacturing costs. The alloy, which has found extensive application, contains 17 percent molybdenum and 12 percent cobalt and is known under the name of Comol, Comalloy or Remalloy. This alloy is quenched from 1200° C and precipitation hardened at about 700° C. The magnetic properties (Table II) are about equal to those of 35 percent cobalt steel. In the soft (quenched) condition the alloy can be machined and if impurities in the ingots are avoided hot-rolling, whilst difficult, is common commercial practice, especially in the United States.

Alloys of copper-nickel-iron and copper-nickel-cobalt seem to have been discovered by Dahl, Pfaffenberger and Schwartz [19 5], Neumann [1935] and Dannoehl and Neumann [1938]. In both ternary systems there exists a large area in which precipitation from supersaturated solutions occurs. An alloy with 18 percent iron, 20 percent nickel and 62 percent copper, quenched from 1000° C and tempered at 600° C had a remanence of 3020 Gauss, a coercive force of 445 Oe and a BH_{max} product of 0.5×10^6. Even in the magnetically hard state this alloy can be machined and worked. Cold working leads to the development of a pronounced magnetic anisotropy. After cold working the magnetic properties in the rolling or drawing direction can reach considerable values, especially the BH_{max} product which is quoted as reaching values up to 1.85×10^6. The process of manufacture, according to one source [Gould, Hoselitz and Edwards, 19 6] appears to be roughly as follows : An alloy of 60 percent copper, 20 percent nickel and 20 percent iron is melted in a vacuum high frequency furnace and cast into small ingots of 70 mm diameter. These ingots are rolled to 35 mm octagon billets which are heated to 1000° C and rolled to strips of 6 mm thickness. The strips are now coiled and heated in hydrogen at 1040° C for 8 hours, then water quenched and tempered for 3 hours at 650° C. The material is now magnetically hard and is further cold rolled to the final dimensions where the reduction in area should be about 80 to 90 per cent. The magnetic properties are somewhat spoilt during cold rolling, but further tempering at 600° C restores the final magnetic properties so that a remanence of 600 Gauss, a BH_{max} of 1.3×10^6 G. O. and a coercivity of 400 Oe is achieved.

Scientific investigation of copper-nickel-iron alloys has been carried out variously, but most recently by Sucksmith [1945] in conjunction with X-ray work by Daniel and Lipson [1943, 1944] the alloy Cu_4FeNi_3 was chosen and quenched from 1100° C showing a single phase face-centred-cubic structure. During heat treatment between 500 and 600° C precipitation of a second face-centred-cubic phase takes place. Daniel and Lipson found several stages of the process. At first concentration differences are set up in the alloy at regular intervals, the wave length of which increases with time. The " amplitude " however, is a function of the temperature of heat treatment and does not vary with time. This diagnosis is reasonable and suggests heterogeneous precipitation. The coherence of the lattice remains and the lattice becomes tetragonal before actually separating into its two equilibrium phases. Magnetic measurements show that the coercive force goes through a maximum and thereafter decreases (*fig.* 1). The maximum of the

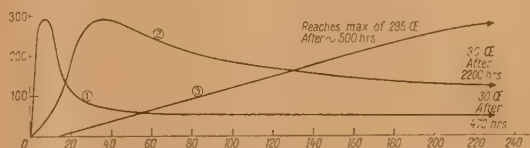


Fig. 1. — Coercive force of Cu_4FeNi_3, quenched from 1100° C during tempering at. 1, 750° C; 2, 650° C; 3, 550° C.

coercive force is largely independent of tempering temperature and appears to coincide with a periodicity of the concentration differences of over 150 lattice parameters, i.e. 5×10^{-6} cm. The magnetic hardness of the iron-nickel-copper alloy at the critical dispersion of the heterogeneous aggregates suggests that the periodicity of composition variation extends in three dimensions on three sets of intersecting cube faces and that domain boundaries are more or less permanently located on these planes. The coercive force appears to depend primarily on the size of the heterogeneous aggregates and the material probably consists essentially of an assembly of single magnetic domains. Copper-nickel-cobalt alloys [Dannoehl and Neumann, 193] show magnetic properties similar

to those of copper-nickel-iron with rather lower energy and higher coercive forces. They do not appear to be so easily workable, but their application as sintered magnets has been described by Steinitz [1946].

Vicalloy, discovered by Kelsall and Nesbitt [1940] is an alloy with 52 percent cobalt, 10 to 15 percent vanadium, and 33 to 38 percent iron; its properties were described by Nesbitt [1946]. The alloy can be machined and hot and cold worked and an alloy containing 34 percent iron, 52 percent cobalt and 14 percent vanadium (Vicalloy II) exhibits pronounced magnetic anisotropy after cold reduction. Figure 2 shows the effect of wire drawing on the demagnetisation curve and the BH_{max} product of Vicalloy II according to Nesbitt.

Diffusion hardening Permanent Magnet Alloys. — Following on the original discovery by Mishima [1931] of an alloy with 30 percent nickel, 12 percent aluminium and 58 percent iron, which was said to have a remanence of 9500 Gauss and a coercive force of 430 Oe, it was attempted to produce commercial alloys of comparable but consistently reproducible properties. The alloys which were evolved were found preferably to contain 24 to 32 percent nickel and about 12 percent aluminium, giving a remanence of 5 000 to 6 000 Gauss, a coercive force of 500 to 700 Oe with an energy of 1.25×10^6. The addition of copper and cobalt to alloys of this type, discovered in Britain [Horsburgh and Tetley, 1934], the U.S.A. [Ruder, 1933] and Germany [Krupp, 1933] about simultaneously in 1934, resulted in the Alnico series with about 15 to 20 percent nickel, 10 to 12 percent aluminium, 5 to 14 percent cobalt and up to 6 percent copper. The Alnicos have a remanence of 6 000 to 8 000 Gauss, a coercive force of 450 to 650 Oe and energies of 1.5 to 1.7×10^6 G. O. In order to produce such alloys satisfactorily, it was found that, contrary to the claims made originally by Mishima, they had to be heat treated, usually in two stages, the first a controlled cooling from a high temperature such as 1250° C followed by a tempering at about 600° C for times of several hours.

Development work during the four years which followed the invention of the Alnico series, resulted in no case in a substantial improvement or alteration in the general specification or properties. The beneficial effect of small additions of niobium on the coercive force was discovered by Horsburgh and Tetley in 1937. Simultaneous with the development of Alnico, Honda, Masumoto and Shirakawa [1934] found that an alloy with 10 to 20 percent nickel, 10 to 30 percent cobalt and 10 to 11 percent titanium, with little or no aluminium, gave extremely high coercive forces and increased BH_{max} products. This alloy forms the basis of a number of high coercivity alloys available today all of which are characterised by their substantial titanium content and their properties are in general as follows : Remanence 5 000 to 6 000 Gauss, coercive force 750 1000 Oe, BH_{max} 1.6 to 2×10^6 G. O.

It is known that the iron-nickel-aluminium type magnet alloys are hard and brittle and cannot be forged or rolled. The only machining operation applicable is that of grinding and consequently magnets have to be cast approximately to shape. The addition of substantial percentages of titanium increases the brittleness and mechanical weakness and even during grinding operations difficulties of " spalling " are encountered. Consequently, although the high coercive force titanium alloys do fulfill some technical requirements, their more extensive application is limited by their poor mechanical properties.

The significant experiment leading to substantial improvement in magnetic properties was carried out in 1938 by Oliver and Shedden, who discovered that the properties of Alnico could be improved in one direction if the controlled cooling was carried out in a magnetic field. The improvement in energy was of the order of 20 percent.

The result was interpreted by Oliver and Shedden on lines similar to that given by Bozorth and Dillinger [1935] to the effect of cooling in a magnetic field of iron-nickel-cobalt alloys. It was thought that on cooling the alloy below the Curie point magnetostrictive stresses can be relieved by plastic flow, but on further cooling deformations are frozen in and the direction of domain magnetisation thus becomes a preferred direction. In the absence of a field applied during cooling the preferred directions would be at random but the presence of a field applied during cooling would align them throughout the magnet. The improvement in BH_{max} was only small, but Oliver and Shedden stated that it might be of some practical value. Research workers in Holland, working with alloys of a higher cobalt content [Van Urk, 1940] demonstrated that if the composition was chosen correctly the anisotropy could be very pronounced and the BH_{max} improvement of the order of 150 percent compared with an isotropic alloy of the same composition. Other workers in other countries discovered similar alloys and the resulting commercial grades of permanent magnets are known under names such as Alcomax, Ticonal or Alnico V. In general the magnetic properties of such alloys are as follows : Remanence 10 000 to 13 000 Gauss, coercive force 500 to 850 Oe and BH_{max} 3 to $5.5. \times 10^6$ G. O.

The practical importance of the development of permanent magnet materials of such high energies is mainly that it has enabled many energised magnets to be replaced by permanent magnets with a consequent saving in cost, weight and stability, besides

opening up possibilities of employing permanent magnets in completely new applications.

The latest improvement of anisotropic permanent magnet alloys has only been achieved in the last two or three years. It was found that if magnet alloys of the anisotropic type could be produced with unidirectional crystals, i.e. in which all the crystals have one cube edge parallel to a given direction, and if the direction of the magnetic field during cooling coincided with that direction, a further improvement in magnetic properties was possible. From laboratory experiments so far available, it is known that the properties depend to some extent on the degree of alignment of the crystals in the magnet. In general however, if the alignment is good unidirectional crystal magnets show a remanence of about 13 500 Gauss, a coercive force of 600 to 800 Oe and an energy of 7 to 8 × 10^6 G. O. [Permanent Magnet Association, 1950].

The remarkable properties of some of the iron-nickel-aluminium-cobalt alloys, especially the anisotropic alloys, have been the subject of numerous investigations. From the point of view of manufacturing efficiency, composition and heat treatment have been investigated and whilst the results of different workers show minor differences the general conclusions can be taken from a paper by Zumbusch [1942]. Zumbusch found that for production of anisotropic properties the alloys must contain at least 8 to 10 percent cobalt and should not contain more than 24 percent nickel. The maximum permissible nickel content is also a function of the aluminium and copper additions and the more aluminium and copper is added the lower must be the nickel concentration. Zumbusch found that the cobalt to nickel ratio was most important in its influence in producing anisotropy, and he concluded, that this was due to its effect on the Curie point of the alloys. The cobalt to nickel ratio should accordingly be as high as possible, preferably in the region of 1.7. He recommanded 14 to 15.5. percent as the optimum nickel content with cobalt between 21.5 and 23.5 percent. The aluminium content should be between 7.8 and 9.2 percent and the amount of copper between 3 and 4 percent. Titanium is stated to be harmful, expecially if added in amounts of more than 1 percent and about 2 percent is claimed to destroy anisotropic properties. The conclusions by Zumbusch remain substantially correct, but it has been found [Hadfield, 1948] that small additions of niobium increase the coercive force whitout any change in energy product.

Heat treatment conditions have also been investigated by Zumbusch, who recommended that the alloy should be cooled from a temperature of 1250° C at the average rate of approximately 1° C/s down to 500° C in a magnetic field of not less than 2.000, but preferably 4000 Oe, followed by tempering for about 10 hours at 550° C. Experience has shown that the tempering time can be extended with advantage.

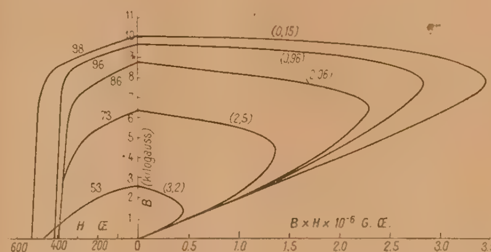


Fig. 2. — Effect of wire drawing (cold reduction) on demagnetisation curve of vicalloy (34 percent Fe, 52 percent Co, 14 percent V). percentage reduction in area shown thus : 98. Wire diameter in mm shown thus : (0.15).

The effect of the strength of the magnetic field during the controlled cooling on the $BH_{\max}$ value of an anisotropic alloy is shown in figure 3, where it can be seen that the maximum value quoted by Zumbusch is about 25 percent too high.

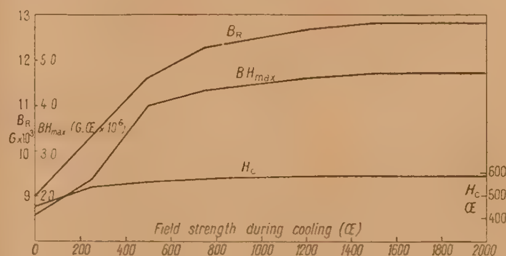


Fig. 3. — Magnetic properties of anisotropic permanent magnet alloy as a function of field applied during cooling from 1250° C.

Having established the most advantageous composition and heat treatment for anisotropic permanent magnet alloys it is of interest to investigate the reasons for the remarkable magnetic properties of such alloys. The earliest investigation by means of X-ray methods appears to have been carried out by Glocker, Pfister and Wiest in 1935 who found that at high temperatures iron-nickel-aluminium alloys are solid solutions and at a lower temperature a second phase is precipitated. It was inviting, therefore, to attribute the high coercive force to a process of ordinary precipitation, but it was shown already by Glocker, Pfister and Wiest that during annealing the maximum of the coercive force is reached long before the diffraction pattern showed any signs of precipitation of a second phase.

Figure 4 shows the lattice parameter, line breadth and coercive force plotted against time of tempering at 690° C of an alloy of 10 percent aluminium, 22.5 percent nickel, 13 percent cobalt, rest iron.

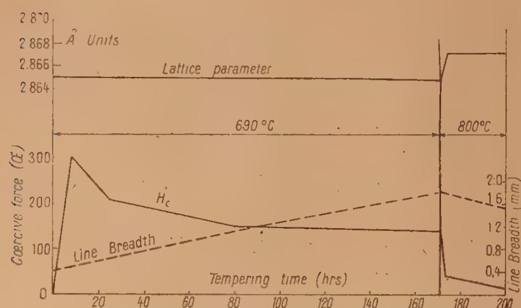


Fig. 4. — Coercive force, line breadth and lattice parameter of Fe-Ni-Al alloy (10 percent Al, 22.5 percent Ni, 13 percent Co) quenched from 1300° C during tempering.

Similar results were obtained by Burgers and Snoek [1935]. Bradley and Taylor, during an extensive X-ray study in 1937, found that in an alloy Fe_2NiAl separation of the high temperature solid solution into two body-centered-cubic phases took place during very slow cooling. The lattice parameter of the two phases differs only by 1 percent, but the magnetic properties are distinctly different, one being almost pure iron and the other approximately FeNiAl which has a saturation intensity only $\frac{1}{3}$ of that of iron [Sucksmith, 1939]. During the controlled cooling required to obtain high coercive forces in practice, Bradley and Taylor concluded that the coherence of the high temperature lattice is maintained but small iron-rich islands are formed which have to conform to the original lattice dimensions and are consequently introducing large stresses.

Snoek [1938] also investigated the process of magnetic hardening of iron-nickel-aluminium alloys, and measured the amount of non-magnetic or weakly magnetic material interspersed between the more strongly magnetic matrix. In an alloy with 26.5 percent nickel and 12.3 percent aluminium it was found that during cooling from a high temperature the main increase in coercive force could be atributed to the processes occurring between 900 and 800° C. During the cooling throught this temperature interval, which took only 3 s, the coercive force rose from 50 to 400 Oe. The magnetic properties of this alloy at various stages of heat treatment, preserved by rapid quenching, are shown in figure 5. Varying the conditions of heat treatment it could be shown that the same maximum of coercive force of about 400 Oe can be obtained in this alloy by different heat treatments resulting in structures with varying amounts of non-magnetic or weakly magnetic component. Snoek was not able to give a full interpretation of all the observed effects, but he concluded that a finely dispersed precipitate alone could not account for the high coercive force, as is the case in precipitation hardening alloys. According to Bradley and Taylor and also to Snoek, magnetic hardening occurs in these alloys by local variations in composition caused by atomic diffusion without the loss of a coherent lattice. Hence the name diffusion hardening alloys is given to this group of materials.

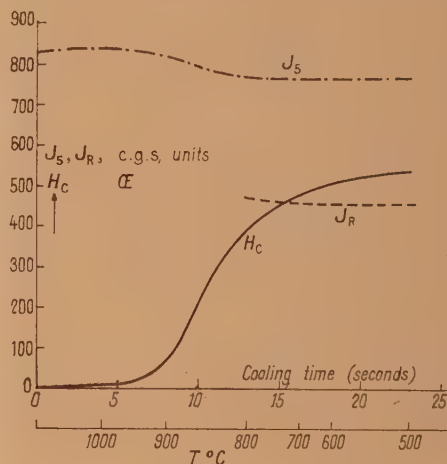


Fig. 5. — Magnetic properties of Fe-Ni-Al alloy quenched at different stages during controlled cooling (26.5 percent Ni, 12.3 percent Al).

Thus until 1942 the explanation of the high coercive force of iron-nickel-aluminium cobalt magnet alloys was incomplete. Significant contributions to the subject were made in 1942 by Dannoehl [1942 *a*, *b*] who suggested that multiple precipitation was responsible for the hardening of iron-nickel-aluminium alloys. Dannoehl suggested an extremely complicated process of precipitation basing his study on experiments by himself [Dannoehl 1942 *a*], Bradley and Taylor [1937], Snoek [1983] and many others. However, since Dannoehl confined himself to the comparatively simple case of iron-nickel-aluminium alloys his conclusions are perhaps not of the fullest general importance in explaining the processes occurring in permanent magnet alloys, especially if it is remembered that all anisotropic alloys and the more important isotropic ones contain substantial amounts of cobalt. In fact, it was shown by Jellinghaus [1943] that processes in anisotropic iron-nickel-aluminium - cobalt-copper alloys were slightly different from

the very complicated multiple precipitation proposed by Dannoehl. Jellinghaus investigated alloys with 15 percent nickel, 23 percent cobalt, 3 percent copper and 5.7 to 16.6 percent aluminium, by means of microscopic and magnetic measurements. He found that in alloys with up to about 7 percent aluminium a face-centered-cubic phase (γ) was precipitated but that the aluminium-richer alloys showed only the body-centred cubic solid solution (α). However, magnetic measurements suggest that alloys which appear homogeneous under the microscope are, in fact, heterogeneous and Jellinghaus suggested that the two body-centered-phases called α and α' were present. Highest coercive force was found in alloys which were near to the γ phase boundary between 7 and 8 percent aluminium.

Oliver and Goldschmidt [1946] made a thorough X-ray study of some anisotropic permanent magnet alloys confirming that in the hardened state before tempering a single body-centered cubic phase is present. The X-ray reflections, however, show a side band structure, which can be attributed to periodic fluctuations in composition. Furthermore X-ray back reflection photographs taken in the preferred magnetic direction and perpendicular, revealed a preferred direction in the progress of incipient phase transformations. During tempering a face-centred phase is precipitated in a state of fine subdivision. Magnetic measurements by Jellinghaus [1948] and Hoselitz and McCaig [1949 *a*] gave further information about the magnetisation process and the origin of the magnetic hardness of iron-nickel-cobalt-aluminium type magnet alloys. In an alloy which has been hardened but without the application of a magnetic field there exist fluctuations in composition which result in regions of lower and high intrinsic magnetisation in each crystal. It is likely that the periodicity of the fluctuations of composition is of the order of 10^{-4} to 10^{-5}cm. The alloys do not possess one sharp Curie point, but there is a more gradual decrease in magnetisation with rising temperature suggesting continuously varying Curie points of the individual aggregates.

According to Néel [1946], heterogeneity of the type found in these diffusion hardening alloys produces high values of the coercive force. The root mean square $\bar{J}_s$ of the spontaneous magnetisation is a measure of the magnetic hardness of such a material. A very approximate value of J_s can be obtained from measurements of the approch to saturation [Néel 1949]. The magnetocrystalline energy K can be estimated from the reversible energy of magnetisation if the material is free from large stresses. Magnetostriction measurements by Hoselitz and McCaig [1949 *b*] and McCaig [1949] showed conclusively that the direction of domain magnetisation in permanent magnet alloys coincides closely with a cube axis and hence even if stresses and domain shape make a considerable contribution to the anisotropy energy the symmetry of the energy distribution must remain essentially that of the cubic lattice. Measurements of the reversible energy of magnetisation will, therefore, give the total anisotropy energy which may be due to one or several elementary causes which from the point of view of the magnetisation need not be separated. If the root mean square of the intrinsic magnetisation and the quasi crystalline energy K' are introduced in the formula given by Néel [1946] the calculated values for the coercive force correspond satisfactorily with the measured values [Hoselitz, 1950] and it is hence reasonable to conclude that the high coercive force is due to magnetic heterogeneity of the alloys causing dispersed fields as suggested by Neel.

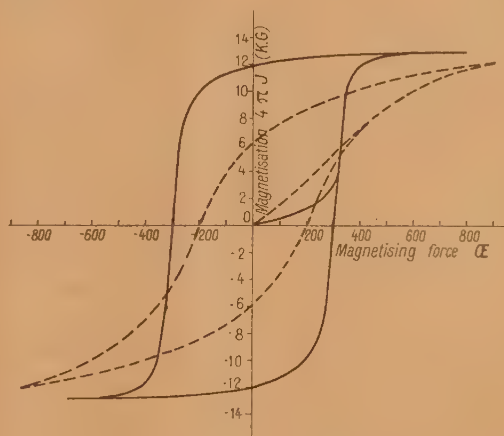


Fig. 6. — Magnetisation curves of an anisotropic permanent magnet alloy (alnico V).

Full lines : parallel; dotted lines : perpendicular to the prefered direction.

The magnetic anisotropy of the alloys which have been cooled in a magnetic field is explained by the fact that all domains are magnetised along that cube axis which includes the smallest angle with the applied field and that mainly rotations of domain vectors are responsible for changes in magnetisation. This is clearly shown by experiments by Jellinghaus [1948] who measured the minor hysteresis loops of anisotropic alloys parallel and perpendicular to the preferred direction as well as by the measurements of initial susceptibility by Hoselitz and McCaig [1949]. Some of the characteristic values measured for Alcomax II are given in Table V, and complete magnetisation curves for an anisotropic alloy according to measurements by Jellinghaus are shown in figure 6.

Since the action of the field during cooling is to

TABLE V.

Some magnetic properties of alcomax II permanent magnet alloy.

	Isotropic sample.		Anisotropic sample.			
			Before tempering.		After tempering.	
	Before tempering.	After tempering.	∥ P. D.	⊥ P. D.	∥ P. D.	⊥ P. D.
k_i (init. suscept.)	1.0	0.35	0.093	1.10	0.076	0.45
k_r (rev. suscept. at B_r)	0.46	0.35	0.08	1.05	0.12	0.45
$\frac{J_r}{J_s}$	0.76	0.61	0,93	0.24	0.875	0.36
H_c (œrsted)	233	510	245	135	585	350
J_{s_1} (C. G. S. Units)	1 110	1 075	–	–	–	–
K_1 (erg : cm³)	1.25×10⁶	2×10⁶	–	–	–	–
$\frac{J_s}{J_s}$	1.10	1.17	–	–	–	–
λ_{100}	36 ×10⁻⁶	–	–	–	–	–
λ_{111}	7.8 ×10⁻⁶	–	–		–	–

select the cube axis including the smallest angle with the field as preferred direction of domain magnetisation. it remains to find the mechanism by which this additional uniaxal anisotropy energy term could arise. It is possible that under the influence of the magnetic field, the heterogeneous aggregates acquire an elongated shape or that a system of unidirectional magnetostrictive stresses is set up in the material or a combination of both these effects. Stresses alone, which have hitherto been thought to be the only possible cause for the magnetic hardness and anisotropy of these alloys, cannot account for the observed effects, as has been shown by experiments applying a unidirectional pressure to permanent magnet rods which only produced an insignificant change in the magnetisation curve [Hoselitz and McCaig, 1949 *a*; McCaig, 1950]. On the other hand it is not immediately obvious how the presence of a magnetic field of only a few thousand Oersted could influence the shape of heterogeneous aggregates, because the energy required for diffusion is greater by several orders of magnitude than that supplied by the magnetic field. Kittel, Nesbitt and Shockley [1950] assume that thermal nucleation of a magnetically different phase occurs at a high temperature (800 to 900° C) in the shape of platelets. The surface energy of these nuclei is not very great and the presence of a magnetic field during cooling suppresses plates in a plane perpendicular to the field direction, owing to their larger energy of demagnetisation. Further precipitation along the planes of these nuclei takes place at lower temperatures, and the final structure is suggested to consist of plates and rods, of single domain dimensions. McCaig [1950] suggests independently that the interaction of magnetostrictive stresses and magnetisation energy could produce agregates of anisotropic shape by selecting certain " Magnetically favourable " slip directions. A full discussion of the proposed mechanism is given by McCaig.

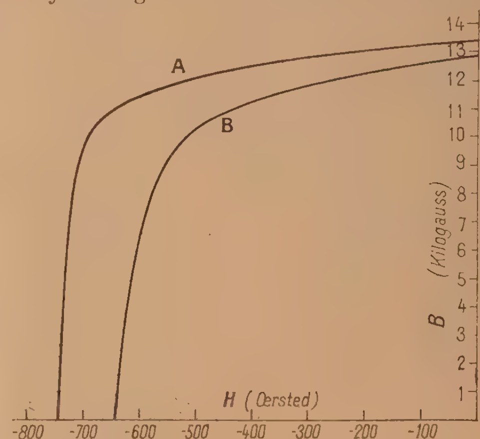


Fig. 7. — Demagnetisation curves of anisotropic magnet alloy. A, unidirectional crystals; B, random crystals.

Since the changes in magnetisation are caused not by boundary movements but by rotations of domain vectors which coincide very closely with a cube axis, a matérial in which all crystals have one cube edge in common must represent an optimum assembly of heterogeneous aggregates and must exhibit exceptional magnetic properties in the direction of the cube axis. This is in fact borne out by the most recent experiments in producing permanent magnets with unidirectional crystals which show an almost completely square hysteresis curve (*fig.* 7).

Conclusion. — In some scientific investigations

magnetic alloys with considerably higher coercive forces have been encountered, especially some alloys of platinum and some alloys of manganese. Because of their cost or difficulty of preparation such alloys have not yet found any practical application, although they are of considerable scientific interest. The coercive forces of the permanent magnet alloys usually employed in practice are of the order of 500 to 1000 Oe and the heterogeneity produced by processes of precipitation or diffusion can account in some way for the observed values in coercive force. However, the detailed mechanisms producing the magnetic properties of modern commercial permanent magnet alloys are not yet fully explained and further work is required. Investigations carried out so far given reasonable justification to the hope that the full explanations will be fortheoming within the next few years.

Remarque de M. Went. — In the FeNiCoAl system with compositions as used for the Alcomax V, Ticonal V, Alnico V permanent magnets two phases with the approximative compositions NiAl and FeCo can be found. The non-ferromagnetic NiAl phase and the ferromagnetic FeCo phase are both cubic body-centered with pratically the same lattice dimensions. This explains the fact that it is even possible to grow a single crystal composed of the two different phases. From X-raym easurements the Ni — Al, phase which is always ordered, can be determined separately by its superstructure lines.

Fir the explanation of the most important properties of Ticonal V two experimental facts found by us are of interest :

1. X-ray measurements show that the two phases are always present in roughly the expected proportions, also after quenching from high temperatures above the Curie temperature, and even after quenching the melt in salt water.

2. In a single crystal the NiAl phase is situated preferentially along (100) planes. This is deduced from surface cracks along [100] plane directions.

In a quenched alloy, therefore, both phases are present but the coercive force is only about 0,5-1 Oe. During cooling through the temperature region of the Curie point in a magnetic field a recrystallisation takes place in which the decrease of the demagnetisation energy for long needles or plates of the FeCo phase compared with a more sphere-like shape, is the acting force. This energy gain must compete with the increase of the, doubtless small, surface energy, caused by the increasing surface between the two phases. Large coercive forces are found as a result of a new geometric distribution with very fine particles of the ferromagnetic phase which are single Weiss domains with a large shape anisotropy.

The large increase in $(BH)_{max}$ values for large single crystal especially for crystals cooled in a magnetic field in a [100] direction can be explained by the fact that only then two of the three cubic planes can be occupied by the non magnetic NiAl, phase, while in the third direction, the direction of the magnetic field during the heat treatment, the ferromagnetic phase can grow. Single crystals cooled in a magnetic field in a [111] direction do not show this anisotropy behaviour, because the non magnetic phase is situated along three (100) planes. Small deviations of the magnetic field from the [111] direction immediately show pronounced anisotropy effects.

En outre sur des interventions de MM. Hoselitz et Shockley, M. Went répond. — The coercive force measured in the preferred direction is about twice that in a direction perpendicular to this direction. The high values of $\frac{I_{rem}}{I_{sat}}$ of about 0,95 measured on polycristalline material is in fact larger than should be expected from the picture given above.

Remarque de M. Hoselitz. — I note with great pleasure that the experiments by Mr Went appear to confirm the conclusions reached by Hoselitz and McCaig [1949] about the domain magnetisation in anisotropic permanent magnet alloys.

Remarque de M. Néel. — Je constate avec intérêt que la théorie des alnicos traités dans un champ magnétique s'oriente dans la voie que j'avais indiquée en 1947 [Néel, 1947], à une époque où malheureusement on ne possédait encore aucune précision sur le mode de ségrégation des deux phases. Quels sont d'ailleurs les renseignements exacts que l'on possède maintenant à ce sujet ?

Réponse de M. Shockley. — The situation regarding direct observation of plate like precipitates in Alnico V is not clear. At Bell Telephone Laboratories, R. D. Heidenreich has made a number of electron microscope studies of samples of given various heat treatments, in and out of fields. He has not been able to find plate like structures or even preferred orientation of some diffuse features of the pictures. On the other hand, an unpublished report received informally from Geissler at Schenectady reports the finding of plates about 1000 Å thick. Based largely on magnetic data, which is not so elegant as that of J. J. Went quoted earlier, our view has been that the plate like structures are in somewhat better accord with the evidence than are the needle shaped precipitates previously discussed by Prof. Néel.

Remarque de M. Goldman. — In view of the interest in the origin of the anisotropic properties of Alnico V and the mechanism of nucleation, I

should like to propose the following mechanism due to myself and Smoluchoski and which is alluded in my report. If ones assumes that cobalt goes into the ternary system Fe—Ni—Al as if it were iron, the magnetic phase would have a composition of approximately 30 per 100 cobalt. Single crystal magnetostriction measurements on an alloy of this composition yield the following results :

$$\lambda_{[100]} = 1,5 \times 10^{-5} \quad \text{and} \quad \lambda_{[111]} = 8,5 \times 10^{-5}.$$

We, therefore, propose that nuclei with [100] in or close to the direction of the annealing field have a lower elastic energy and therefore grow preferentially. The anisotropy of the macroscopic sample may then be a combination of crystal and shape anisotropy of the precipitated magnetic phase.

Réponse de M. Hoselitz. — The explanation put forward by Mr Goldman for the origin of oriented precipitates in Alnico V is very inviting. I would like to ask whether, in view of the high self demagnetising factor of the precipitate, the magnetisation of the Fe_2Co particles would be sufficient to show significant magnetostrictive deformation. It would also have to be considered whether a small amount of highly magnetic precipitate would give the required intensity of magnetisation of the alloy as a whole.

Remarque de M. Shockley. — As I recall the data on remanence and magnetostriction in polycristalline Alnico V suggests that the orientation produced by the field is somewhat more complete than that expected from selection simply of the nearest [100] direction. If this is the case it constitutes an argument against the simple (100) plates discussed by the Philips group.

Réponse de M. Hoselitz. — The nearest [100] direction is good enough to explain data.

Remarque de M. Bozorth. — It should be pointed out that the observation of Nesbitt on the domain boundaries crossing crystal boundaries without change of direction, where not on the same material as that discussed by Dr Hoselitz. The former was on material of low coercive force, quenched in a magnetic field, while the latter was also aged to give high coercive force.

REFERENCES.

Bozorth R. M. and Dillinger J. F. — *Physics*, 1935, **6**, 279 and 285.

Bradley A. J. and Taylor. — *Proc. Roy. Soc.*, 1937, **159**, 56. — *See* also Magnetism. *Inst. of Physics*, London, 1938, p. 91).

Burgers W. G. and Snoek J. L. — *Physica*, 1935, **2**, 1072.

Dahl O., Pfaffenberger J. and Schwartz N. — *Metallwirtschaft*, 1935, **14**, 669.

Daniel V. and Lipson H. — *Proc. Roy. Soc.*, 1943, **181**, 368; 1944, **182**, 378.

Dannoehl W. — *Arch. Eisenhuttenwesen*, 1942 *a*, **15**, 321; 1942 *b*, **15**, 379.

Dannoehl W. and Neumann H. — *Z. Metallk.*, 1938, **30**, 217.

Desmond D. J. — *Journ. I. E. E.*, 1945, **92**, 229; 1949, **96**, 13.

Evershed S. — *Journ. I. E. E.*, 1920, **58**, 780.

Glocker R., Pfister H. and Wiest P. — *Arch. Eisenhuttenwesen*, 1935, **8**, 561.

Gould J. E., Hoselitz K. and Edwards A. — *B. I. O. S. Final Report* No. **717**, 1946.

Hadfield D. — *Brit. Pat. Spec.*, No. 634.686 and 634.700, 1948.

Honda K., Masumoto H. and Shirakawa Y. — *Sc. Rep. Tohoku Univ.*, 1934, **23**, 368.

Hornfeck A. J. and Edgar R. F. — *A. I. E. E. Tech.*, Paper 40-91, 1940.

Horsburgh G. D. L. and Tetley W. F. — *Brit. Pat. Spec.*, No. 431.660 and 439.543, 1934.

Horsburgh G. D. L. and Tetley W. F. — *Brit. Pat. Spec.*, No. 496.774, 1937.

Hoselitz K. — *Research*, 1950, **3**, 77.

Hoselitz K. and Mc Caig M. — *Nature*, 1949 *a*, **164**, 581; *Proc. Phys. Soc.*, 1949 *b*, Sect. B., **62**, 163.

Jellinghaus W. — *Arch. Eisenhuttenwesen*, 1943, **16**, 247; *Z. Metallk.*, 1948, **39**, 52.

Kelsall C. A. and Nesbitt E. A. — *U. S. Pat. Spec.*, No. 2.190.667, 1940.

Kittel C., Nesbitt E. A. and Shockley W. — *Phys. Rev.*, 1950, **77**, 839.

Köster W. — *Z. Elektrochemie*, 1932 *a*, **38**, 553; *Arch. Eisenhuttenwesen*, 1932 *b*, **6**, 17.

Krupp (Fried Krupp A. G.). — Brit. Pat. Spec., 1933 **425**, 455.

Mc Caig M. — *Proc. Phys. Soc.*, 1949, Sect. B., **62**, 652; Nature, 1950, **165**, 969.

Mishima T. — *Brit. Pat. Spec.*, Nos 378.478 and 392.658, 1931.

Néel L. — *Ann. Univ. Grenoble*, 1946, **22**, 299; *J. Phys. Rad.*, 1948, **9**, 184; *C. R. Acad. Sc.*, 1947, **225**, 109.

Néel L., Weil L. and Aubry J. — *French. Pat. Spec.*, *Chambéry*, 1942, **323**, 7 avril 1942.

Nesbitt E. A. — *Metals Technology*, 1946, **13**, 1973.

Neumann H. — *Metallwirtschaft*, 1935, **14**, 779.

Oliver D. A. and Goldschmidt H. J. — *E. R. A. Report*, 1946, N/T **41**.

Oliver D. A. and Shedden J. W. — *Nature*, 1938, **142**, 209.

Permanent magnet Association, 1950; *Physical Society, Exhibition of Scientific Instruments*, London, April 1950.

Ruder E. W. — *U. S. Pat. Spec.* No. 1.947.274, 1933; *Brit. Pat. Spec.*, No. 423.897, 1933.

Sanford R. L. — *Cir. U. S. Bur. Stand.*, 1944, C. 448.

Scheil E., Bischof K. and Schultz E. H. — *Arch. Eisenhuttenwesen*, 1934, **7**, 639.

Seljesater K. S. and Rogers B. A. — *Trans. A. S. S. T.*, 1931, **19**, 553.

Snoek J. L. — Probleme der Technischen Magnetisierungskurve, ed. Becker, R., Springer, Berlin, 1938, 73.

Steinitz R. — *Powder Metallurgy Bull.*, 1946, **1**, 45.

Sucksmith W. — *Proc. Roy. Soc.*, 1939, **171**, 525; *E. R. A.*, Report N. C. T. 26, 1945.

Van Urk A. T. — *Philips Technical Review*, 1940, **5**, 29.

Zumbusch W. — *Arch. Eisenhuttenwesen*, 1942, **16**, 101.

THE THERMAL EFFECTS ASSOCIATED WITH MAGNETIZATION PROCESSES

By L. F. BATES,
Professor University of Nottingham.

Sommaire. — On donne un résumé des études expérimentales sur les phénomènes thermiques qui accompagnent l'aimantation dans les champs faibles et moyens, faites par plusieurs auteurs pendant les vingt-cinq dernières années et aussi une description des recherches à ce sujet poursuivies à Nottingham dans les dix dernières années. Plusieurs des résultats expérimentaux importants sont décrits et discutés avec l'aide d'une théorie donnée par MM. Stoner et Rhodes. On donne une description des essais pour reconstruire les courbes expérimentales du dégagement de chaleur par le nickel polycristallin à partir des résultats des expériences sur les autres propriétés du métal.

1. Historical Introduction. — The heat which is liberated or absorbed in successive stages as one magnetizes and demagnetizes a piece of ferromagnetic material in low and moderate fields has recently been the subject of several experimental investigations in America, England and Japan. Many years ago, Ewing pointed out that in order to raise the temperature of a specimen of reasonably pure iron by 1° C it would be necessary to take it through some 4.000 complete cycles of magnetization using fields sufficient to produce the degree of saturation usually referred to as technical saturation, i. e. fields of the order of a few hundred œrsteds. Consequently, it is only within recent years that precise measurements have been made on the heat changes which occur in any single restricted portion of one of these cycles.

Adelsberger [1927] appears to have been the first to attempt the problem. He measured the changes in temperature of a hard steel rod, chosen for its comparatively large effects, by means of four thermocouples attached to the rod. His specimen was mounted inside a Dewar flask, and by using a sensitive galvanometer he attained a sensitivity of between 364 and 986 ergs : cm³ : mm deflection. He confirmed to an accuracy of 0.65 per 100 Warburg's law [1881] which states that the area of a hysteresis loop (I, H), is a measure of the energy wasted in ergs : cm³ : cycle. He was the first to obtain curves having the general shape now familiar in this work, which show that as a steel is demagnetized from its saturation intensity of magnetization, it cools in a characteristic manner.

Another hard steel, K. S. magnet steel, was shortly afterwards examined by Constant [1928], using a similar method with the very low sensitivity of 45 000 ergs : cm³ : mm deflection, and he found no cooling effects at all. A very high sensitivity, 87 ergs : cm³ : mm deflection, was achieved by Ellwood [1929], using 102 thermocouples in series. His method could not be generally adopted because it required 104 specimen bars and 102 copper bars, arranged alternately and connected in series with alternate pieces of copper and constantan to form the thermocouples. The whole arrangement was packed together in the shape of a large ellipsoid of revolution, with a major axis 60 cm and a minor axis 3.4 cm long, and placed within an evacuated vessel surrounded by a water-jacket; but, even with these precautions, the zero of his measuring instrument drifted a great deal. In spite of the great sensitivity, Ellwood's results appear to be of little value, for his specimen bars were so packed in rice flour that magnetostriction changes of dimensions could not freely take place, and his results were thereby greatly affected.

Miss Townsend [1935] made the obvious improvement of attaching all the thermocouples to a single rod specimen, and attained a sensitivity of 630 ergs : cm³ : mm deflection when using 60 thermocouples in series. Miss Townsend was the first to use a pure ferromagnetic metal, nickel, and she pointed out the necessity of allowing the specimen to expand and contract freely during the measurements. Hardy and Quimby [1938] used pure specimens of iron or nickel some 30 cm long and 1 mm in diameter, with 57 thermocouples connected in series to a galvanometer. The appropriate junctions were attached to the specimen with insulating cement, and Hardy and Quimby were

the first to make serious attempts to avoid errors due to unwanted magnetostriction stresses. The galvanometer deflections were amplified by a photo-electric device, giving a final sensitivity of between 140 and 220 ergs : cm³ : mm. Their results usually compare favourably with those of latter workers.

The Ellwood technique was followed by Honda, Okubo and Hironé [1929] and was greatly extended by Okamura [1936]. The latter investigated iron, cobalt, and nickel-iron alloys, using as many as 48 specimen bars in some cases, and between 31 and 47 thermocouples. The specimen bars were arranged alternately with nickel-silver rods, the " hot " and " cold " thermojunctions being on the specimen and nickel-silver rods, respectively. The whole arrangement was enclosed in a vacuum vessel. The general shapes of the experimental curves so obtained are similar to those obtained by later workers, and we shall refer below to Okamura's interesting attempts to allocate the observed thermal changes to reversible and to irreversible processes.

In order to calibrate the measuring system, many of the above workers relied on the correctness of Warburg's law, while some heated the specimen by passing a small direct current through it for a short, known interval of time.

2. **Recent experiments.** — Since 1938, investigations of these energy changes have been carried out in England, [Bates and others, 1941, 1943, 1947, 1948, 1949], using a method which differs from those so far described in that the thermojunctions are arranged in parallel, and each is joined in series to its own primary on a transformer, the secondary winding of the transformer being connected to a sensitive galvanometer of long period. The arrangement may be appreciated by referring to figure 1, where R represents the ferromagnetic rod under examination. The " hot " thermojunctions of two copper-constantan thermocouples are directly attached to R, while the two " cold " junctions are close to the rod but not in contact with it. The short portions of metal between the full circles which represent the thermojunctions are of constantan; the remainder of the circuit is of copper.

The primary windings on the transformer are as identical as possible, and care is taken to make the total resistance of each thermocouple circuit the same. When the temperature of the rod R changes quickly, that of the hot junctions likewise changes, while that of the cold junctions remains unchanged. Consequently, a current flows in each primary winding, the magnetic flux through the secondary winding changes and a ballistic deflection of the galvanometer occurs. We assume that each primary current quickly reaches its maximum value and then remains constant until the ballistic reading is recorded. The galvanometer thereafter returns to its zero.

Usually, 20 thermojunctions are employed, and the hot junctions are in direct electrical contact with the specimen. Each junction may be attached to R by an ebonite collar with grub screw, or simply by means of cotton thread, the latter method being much preferred, as magnetostriction changes of dimensions can more easily take place. The specimen is about 40 cm long and about 4 mm in diameter, and is mounted vertically inside a water-cooled solenoid; the vertical component of the earth's magnetic field is neutralised. A chosen

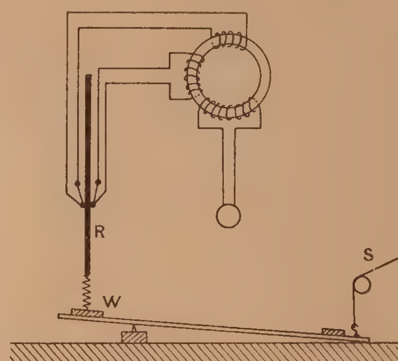


Fig. 1. — New method of measuring small changes of temperature.

number of resistances are placed in parallel with the solenoid, so that the magnetizing field may be varied in steps. By comparison with the common method of placing resistance in series with the solenoid, the parallel connection has the advantage that the time constant of the solenoid circuit is large. In order still further to increase this constant, and so prevent the establishment of large eddy currents in the specimen, a choke coil of low resistance and self-inductance of some two henries is permanently connected in series with the solenoid. If necessary, the specimen can be longitudinally stretched by means of a steelyard.

In addition to the two methods of calibration by Warburg's law and by direct current heating already mentioned, a third and very useful method is now available. Referring again to figure 1, we see that if the thread S is pulled quickly, the left side of the wood strip is lowered and the mass W is suddenly suspended from the lower end of the specimen. Consequently, the latter experiences a sudden fall in temperature, as shown by Joule [1884], and this fall may be calculated. We now have the advantage that we may calculate directly the quantity of heat ΔQ in ergs : cm³, or the corresponding change in temperature ΔT, since the former is

given by $\Delta Q = -\frac{\alpha T W g}{A}$, where α is the coefficient of linear expansion of the specimen, A its area of cross-section and T absolute temperature. If the specimen is in any wise bent or deformed it is necessary to pass a small alternating current through the specimen for a short, known interval of time and to calculate the change in temperature from the electrical data. Alternating current must be used as the thermojunctions are in direct contact with the rod. Fortunately, the current necessary is too small to produce thermo-magnetic changes in the specimen.

In many experiments a specially-constructed galvanometer with electromagnetic field control was used, but a commercial instrument, with its permanent magnet suitably weakened, is now employed. The scale is placed about 8 m distant from the mirror and viewed with a good telescope, and it is easy to read deflections to 0.1 mm with accuracy. The sensitivity usually lies between 350 to 600 ergs : cm³ : mm, and it is frequently checked by reversing a small direct current through a primary winding on the transformer.

In work prior to 1938, difficulties and errors arose from the use of composite specimens, through rigid mounting of the specimen and the thermojunctions, prolonged temperature drifts of the galvanometer zero, heating due to eddy currents and lack of check methods of calibration. In the newer work, many of these difficulties and errors have been overcome, but certain important sources of error must be mentioned.

First, eddy currents must be kept small. This is difficult, particularly when specimens of pure iron are used, but a simple method has been found for calculating and allowing for eddy current effects, provided that the total heat dissipated in a complete hysteresis cycle can be measured and compared with that calculated from Warburg's law. Any difference D, must be due to eddy current heating and we sum the quantity $\Sigma(\Delta B_1)^2$ over a complete cycle, where (ΔB_1), is the change in magnetic induction in a given step, and we write $k\Sigma(\Delta B_1)^2 = D$, where k is a constant, so that we may readily calculate $k(\Delta B_1)^2$.

Secondly, there always exists a stray field around the solenoid and this is picked up by the thermocouple leads, so that spurious galvanometer deflections are produced when the solenoid field is changed. Fortunately, such deflections are much more rapid or " jerky " than the true thermal deflections, and one may first reduce them, by careful twinning and symmetrical mounting of the thermocouple leads, and then eliminate them by means of a compensating coil connected in series with a primary winding on the transformer.

3. **Experimental results.** — Before presenting the main body of experimental results it is helpful to bear in mind the following treatment which has been followed in many publications. When the magnetization of a specimen increases by $\mathrm{d}I$, the energy supplied to each cm³ is taken to be $H\,\mathrm{d}I$, and we may write

$$H\,\mathrm{d}I = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_I \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial E}{\partial I}\right)_T \mathrm{d}I = \mathrm{d}Q + \left(\frac{\partial E}{\partial I}\right)_T \mathrm{d}I \quad (1)$$

so that, on integrating, we have

$$E_T = \int H\,\mathrm{d}I - \int \mathrm{d}Q.$$

Now, we measure the thermal change $\mathrm{d}Q$ corresponding to the change $\mathrm{d}I$ by the experiments described above; consequently, by plotting the curves $\int H\mathrm{d}I$, I and $\int \mathrm{d}Q$, I it is suggested that we may deduce the form of the E_T, I curve and so follow the changes in the internal energy of the specimen around a hysteresis cycle. It thus appears to be more convenient to express the experimental results in terms of I rather than of H, but we shall see below that for comparison with certain theories,

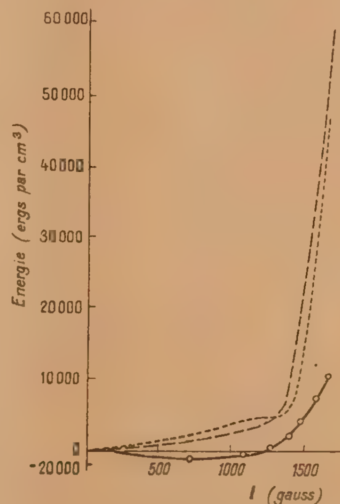


Fig. 2. — Annealed Armco iron.

it may be more expedient to express them in terms of H. It will also be shown later that the assumption that $H\mathrm{d}I$ is the energy supplied to each cm³ is incorrect, and that the expression $\frac{H\,\mathrm{d}B}{4\pi}$ should be used instead.

Let us now examine some of the experimental results. We will first deal with the curves for the

pure metals iron, nickel and cobalt, commencing with the metals in the annealed state and following the course of events as we magnetize each specimen, starting from the fully demagnetized state. The latter state is not unambiguously defined, and for our purposes it is the state which is attained by carefully demagnetizing the rod specimen by alternating field which is slowly and carefully reduced to zero.

In figure 2 are given the virgin or initial magnetization curves for a specimen of annealed armco iron, 99.89 per 100 pure. In this figure and in those to follow, where not otherwise stated, the full line gives the $\int \mathrm{d}Q$, I curve, while the dotted and the broken lines give the $\int H\,\mathrm{d}I - \int \mathrm{d}Q$, I and the $\int H\,\mathrm{d}I$, I curves respectively. The difficulties of making measurements with pure iron are very great, because of huge eddy current effects and vibrational disturbances, and the special difficulty of compensating for the induction effect had not been fully appreciated when this figure was obtained.

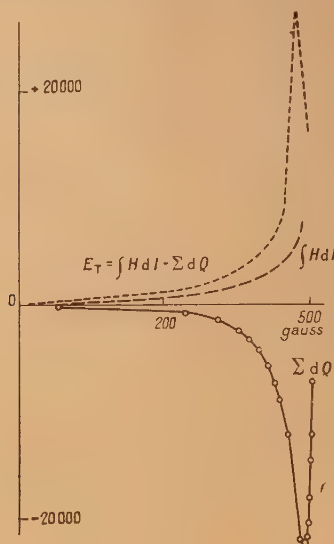


Fig. 3. — Annealed, unstrained nickel : virgin curve.

It is safe to state, however, that only very slight thermal changes occur over a large range of fields changes, but eventually there occurs a definite heating, undoubtedly due to the well-known magneto-caloric effect which was so well studied in France by Weiss and Forrer.

We are on rather more certain ground when we consider the virgin curve for nickel 99.34 per 100 pure, shown in figure 3. This was obtained by taking special precautions to eliminate induction effects. The material was extremely soft and had to be handled with care. There is no doubt in this case that there is a well-marked cooling, followed by a magneto-caloric heating, due to intradomain magnetization changes.

Similar features are shown in the virgin curve for cobalt, 98.40 per 100 pure, figure 4. Here, it is

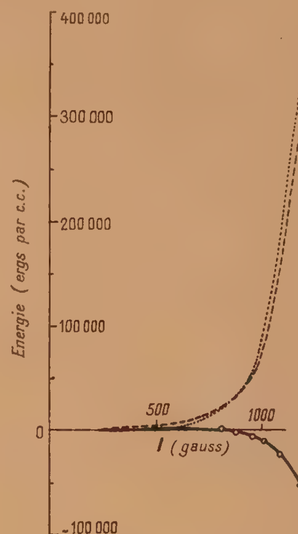


Fig. 4. — Virgin curves for annealed cobalt.

obvious that fields even as high as 500 Oe do not suffice to produce a rise in temperature of the specimen by the magneto-caloric effect, but one is confident that, if higher fields were applied, the $\int \mathrm{d}Q$, I curve would turn upwards.

Many of the above features are reproduced in the following curves for closed hysteresis cycles. It is necessary to draw attention to the fact that in each of the figures which follow space has been saved by plotting only one half of the $\int \mathrm{d}Q$, I curves, etc. since the remaining portion may be obtained from the plotted portion by suitable displacement and rotation. For convenience, we always start demagnetization from the left side of the figure.

In figure 5 are reproduced the results for the annealed armco iron described above. It is thought that the $\int \mathrm{d}Q$, I curve is typical of a pure ferromagnetic metal in an unstrained state and initially subjected to a suitable range of magnetizing field. Attention

is directed to the pronounced initial cooling and subsequent rise in temperature. It looks as if a portion of the curve had been folded back upon

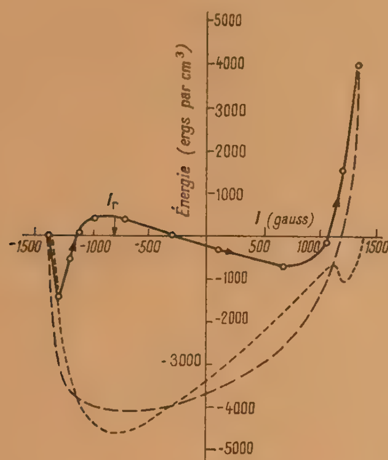


Fig. 5. — Annealed Armco iron ($H_m = 58$).

itself. In the case of iron, this phenomenon occurs in rather low fields, and it is more or less completely

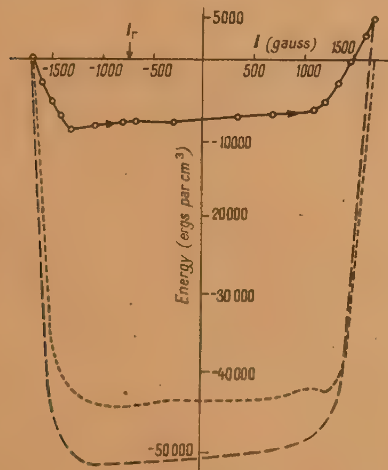


Fig. 6. — Annealed Armco iron cycle $C(H_m = 365$.

masked by the coarser energy scale when we use high fields, as in figure 6, where the $\int dQ$, I curve shows an initial cooling followed by a long, almost flat, portion and a final rise in temperature.

In order to obtain a similar effect in the case of annealed nickel it is necessary to use maximum fields exceeding 350 Oe. A typical set of results is given in figure 7, which should be compared

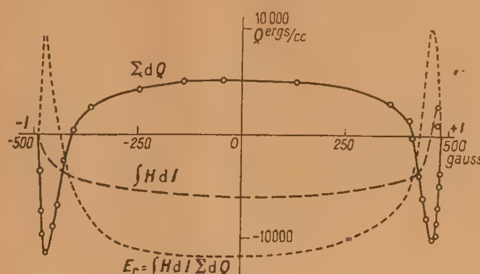


Fig. 7. — Annealed unstrained nickel.

with figure 3 for the same specimen. We shall see below how the extraordinarily well defined valleys in this curve may be made to disappear by straining the specimen. In comparison, the results for annealed cobalt are disappointing, because we have not been able to apply sufficiently strong fields, and figure 8 corresponds only to the dome-shaped portion of the previous figure.

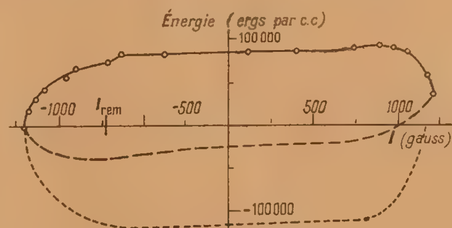


Fig. 8. — Annealed cobalt ($H_m = 350$).

There is one feature of general interest about all these curves. The curve of E_T, I always reaches a minimum at the remanent point indicated by I_r (or I_{rem}) on the I axis. In the cases of both iron and nickel measurements in the region of I_r were often difficult. It was felt that, in the case of iron, at any rate, the occurrence of accidental vibrations would explain the apparent discontinuity; but, from the more rigorous examination of nickel it is now thought that such effects are really due to pronounced magnetostriction changes which take place in these regions.

Turning now to the curves for strained materials, we first have figure 9 for unannealed (hard-drawn) armco iron of the same compostion as that of figures 2 and 6. Next, we have in figure 10 a series of $\int dQ$, I curves for the nickel specimen of figures 3 and 7 after different strains were produced in it. The

number against each curve represents a longitudinal stress, expressed in kg : mm², which was applied to the specimen for three hours and then removed.

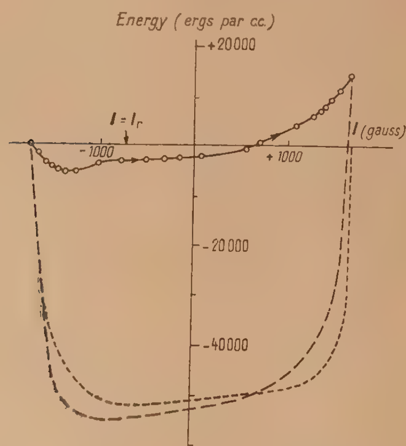


Fig. 9. — Unannealed iron. Maximum field 400 Oe.

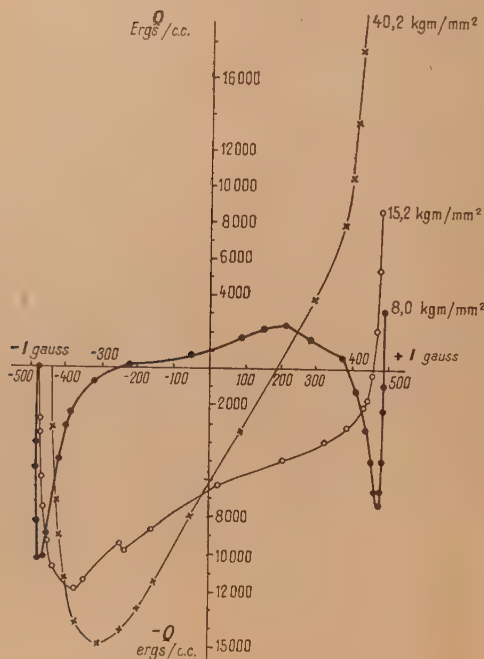


Fig. 10. — Nickel after stress.

Although the magnetic data do not thereby suffer very great changes, considerable changes in the $\int dQ, I$ curves are observed. The curves are sharply divided into two types, namely those taken before and those taken after the application of the yield point tension. One sees here the striking disappearance of the deep valleys characteristic of the unstrained material and the final development of a curve which is typical of hard-drawn nickel, and of which many examples may be found in the literature. These curves must not, of course, be confused with those which are obtained when the longitudinal stress is applied thoughout the course of the thermal measurements. In the latter case, for extreme tensions, there is never any sign of cooling, and the curves have the appearance of some obtained for hard steels, which show merely a heating for the field range between the two coercive points. The magnetic data are then very greatly modified;

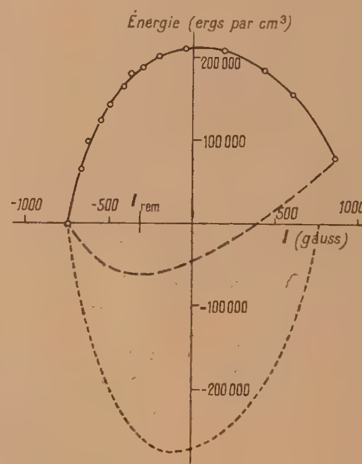


Fig. 11. — Unannealed cobalt ($H_m = 351$).

indeed, the hysteresis cycle for nickel under extreme tension is practically a straight line much inclined to the I axis. Moreover, the mathematical statement, with which this discussion opened, is now incomplete, since work is done with or against the applied extension F as the specimen elongates magnetostrictively. The extra term $F\,dl$ which is to be added, complicates the analysis very much.

Some results for unannealed cobalt are given in figure 11. The dome-shape is now more pronounced. It may be well to remember that cobalt is peculiar in that the cast, quenched material is frequently in the form of face-centred-cubic crystals, while cobalt annealed *in vacuo* and cooled slowly possesses hexagonal crystal structure, although a specimen with purely hexagonal structure is most unlikely. The magnetostrictive properties of the two kinds of material are shown in the literature to be very dissimilar but Mr E. W. Lee, who made

longitudinal measurements for us, found practically no difference in our specimens. X-ray examination, kindly made by Dr L. Lipson, showed that the hard-drawn material was mainly hexagonal with a slight amount of cubic phase present, and that

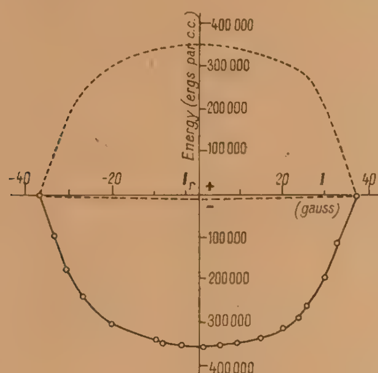


Fig. 12. — Alloy W. 5 ($H_m = 370$).

there was some evidence of slight preferred orientation; while the annealed material showed no evidence of preferred orientation. But, in fact, the annealed and unannealed specimens were nothing like as diverse in crystal structure as one might have imagined from the thermal data.

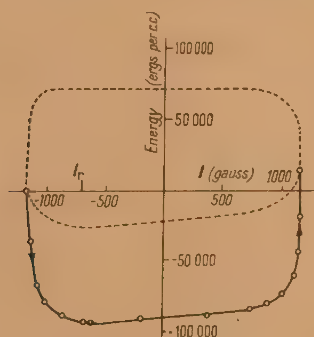


Fig. 13. — 42 Ni, 58 Fe alloy.

Only a few of the measurements made with ferromagnetic alloys can be mentioned here. In general, they are often characterised by low saturation and insignificant hysteresis properties. For example, a nickel-silicon alloy, containing 94.85 per 100 Ni, 0.1 Cu, 0.4 Fe, 0.05 C, 4.0 Si, 0.6 Mn, gave the results shown in figure 12, while an alloy of 42 per 100 Ni and 58 Fe gave figure 13. Unfortunately, we cannot make as much use of the great quantity of data collected for many alloys as we would like, since we do not know the way in which their specific saturation magnetizations vary with temperature etc. In many cases, the $E_T\ I$ curve exhibits a maximum, in contrast with pure metals, which show a minimum at $I = I_r$. This is definitely so for cycles with high values of H_{max}, but some queerly shaped E_T, I curves are sometimes obtained for cycles with low values of H_{max}. For example, for the alloy which is the subject of figure 13, a cycle with $H_{max} = 52$ Oe gave a E_T, I curve with a subsidiary maximum at $I = I_r$, and a more pronounced maximum on the other side of the I axis.

4. **Interpretation of results.** — When one seeks to explain the foregoing results in terms of basic concepts, one is somewhat hindered because there is no adequate method of distinguishing between irreversible and reversible thermal changes in the several parts of a hysteresis cycle. Thus, if we make a change from H to $H + \mathrm{d}H$ and, accordingly, postulate that we communicate a quantity of energy $H\,\mathrm{d}I$ to each cm³ of a specimen, we observe a thermal change $\mathrm{d}Q$ which is in general made up of two parts, an irreversible portion $\mathrm{d}Q_{ir}$ and a reversible portion $\mathrm{d}Q_r$ where $\mathrm{d}Q = \mathrm{d}Q_{ir} + \mathrm{d}Q_r$. We cannot estimate these two quantitites by making the change in the reverse manner from $H + \mathrm{d}H$ to H, because the change in magnetization will not now be of the same magnitude as before. We can, *perhaps*, with great good fortune, hope to reduce the field from $H + \mathrm{d}H$ in such a manner that we do produce an exact change in magnetization equal to $-\mathrm{d}I$, and so observe a new thermal change $\mathrm{d}Q'$ given by $\mathrm{d}Q' = \mathrm{d}Q_{ir} \mp \mathrm{d}Q$. But, adequate experiments on these lines have not yet been made. Okamura, indeed, attempted such an experimental analysis in his work, but the individual field changes, or steps, which he made were far too big, and one cannot accept many of his deductions.

There are two ways in which work may usefully be done with the available experimental results. We may either attempt to interpret the Q,I or Q,H curves in terms of fundamental theoretical concepts, or we may attempt to calculate curves from available magnetic and thermoelastic data etc. and compare the curves so calculated with experimental ones. The first procedure was followed by Stoner and Rhodes [1949], while the second was followed by Bates and Davis [1950].

Stoner and Rhodes made a careful examination of all the processes involved and the corresponding contributions to the thermal measurements. The most important feature of their work is the emphasis which it places on the Weiss and Forrer magneto-caloric effect, for they pointed out that this effect must not be overlooked even in low fields. In fact, it may be particularly important in the case of alloys with low Curie points. Denoting the heat

liberated par cm³ by $\Delta Q'$, Stoner and Rhodes express their main results in the form

$$\Delta Q' = a \int \mathrm{d}(IH) + b \int H \,\mathrm{d}I \qquad (2)$$

where $a = -\frac{T}{I_0}\left(\frac{\mathrm{d}I_0}{\mathrm{d}T}\right)$, and $b = \frac{T}{K}\frac{\mathrm{d}K}{\mathrm{d}T}$; K is an anisotropy constant, which measures the variations of potential energy of the system as a function of the orientation of the intrinsic magnetization, I_0, with respect to the crystalline axis. The first term on the right-hand side of the above equation represents the contribution due to changes in the intrinsic magnetization of the domains, and the second term the contribution due to domain vector rotations. Hence, for the adequate testing of this theory, we need data for I_0, $\frac{\mathrm{d}I_0}{\mathrm{d}T}$, K and $\frac{\mathrm{d}K}{\mathrm{d}T}$. Effects due to internal stresses and reversible boundary movements could be taken into account by modification of the coefficient b, while the formation of new domain boundaries might be taken into account by modification of a.

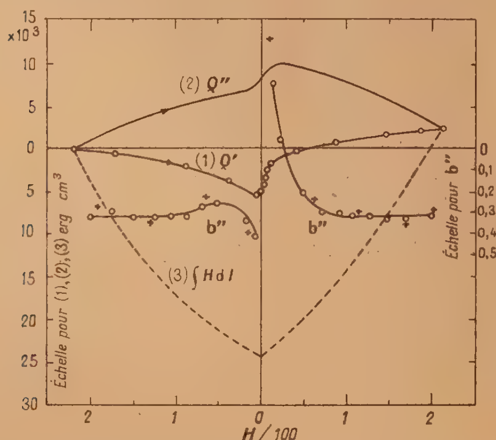


Fig. 14. — Magnetocaloric effect in annealed Armco iron. Values of b'' calculated form the theory of Stoner and Rhodes.

Let us now subtract from the observed heat changes those irreversible as well as reversible heat changes which we may reasonably attribute to changes in spontaneous magnetization. We thus obtain the statement

$$Q'' = \sum \mathrm{d}Q - a \int \mathrm{d}(IH) = \int b'' H \,\mathrm{d}I. \qquad (3)$$

Here, b'' formally corresponds to b, but it is placed within the integral sign in case it is a variable coefficient which has to be calculated from the experimental results. Hence, $b'' = \frac{1}{H}\frac{\mathrm{d}Q''}{\mathrm{d}I}$, or $\frac{\Delta Q''}{\Delta \int H \,\mathrm{d}I}$, if we wish to make clear what we do with the experimental results.

It should therefore be possible to find how b'' varies over a hysteresis cycle, remembering that we should expect it to be equal to the calculated value of b. Of course, one cannot expect exact agreement between b'' and b, because we do not know b exactly, we cannot separate reversible and irreversible heat changes, and we do not know how to allow for the effects of internal stresses. For the latter purpose, we should, of course, need an accurate measurement of the variation of the magnetostriction of the material with temperature. But, b'' would be expected to change discontinuously in regions where irreversible processes are marked, as, for example, in the region between the coercive points in a cycle. In the following table are given values of b and b'' which are now available, many of them calculated by Stoner and Rhodes.

TABLE.

Values of b and b''.

	b.	b''.	Remarks.	Author.
Fe....	—0.58 (—0.63 ideal)	—0.30	Armco, annealed	1
		—0.26	»	2
		—0.20	Hilger H. S.	2
		—0.36	Armco, unannealed	2
		—0.38	»	1
		—0.22	Armco, annealed	3
Ni....	—4.5 (—5.9 ideal)	—3.7	Annealed, H_m 200 Oe	1
		—4.2	Annealed specimens with H_m 200 Oe	4
		—4.3		
		—3.7		
		—4.8		
		—1.4	$H_m > 200 < 400$ Oe	4
		—4.0	H_m 400 Oe	5
		—0.65	Hard drawn	4
		—0.84		
		—0.4	–	6
		+0.37?	Unannealed	1
Co....	—1.3	—2.0	Annealed	7
		—2.0		
		—2.4		
		—2.9	Unannealed	7
		—3.3		
		—2.6		

1. Hardy and Quimby; 2. Bates and Harrison; 3. Bates and Healey; 4. Bates and Weston; 5. Bates and Davis; 6. Davis; 7. Bates and Edmondson.

The curves for iron, nickel and cobalt taken from the paper by Stoner and Rhodes are given in figures 14 and 15. The agreement in the cases

of iron and nickel between b and b'' is really striking in many cases in the table, but comment must be made on the value —1.4 for b'' obtained from the results for a cycle with annealed nickel with a maximum field of 400 Oe, where the " folding back " behaviour was recorded for the first time.

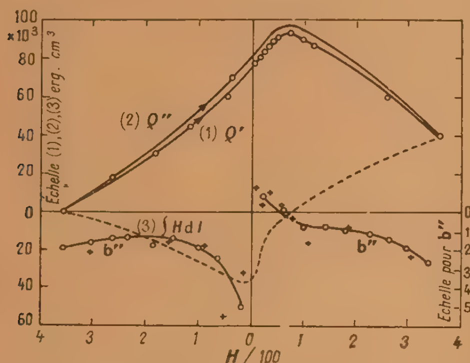


Fig. 15. — Magnetocaloric effect in annealed cobalt. Values of b'' calculated form the theory of Stoner and Rhodes.

Stoner and Rhodes appear to regard this phenomenon as accidental, but, many experiments in Nottingham have proved its reality, and it is believed that it would be found with all pure ferromagnetic metals if fields adequate for its production were used. Figure 16 obtained by Davis, show how

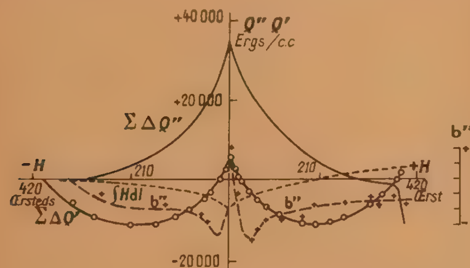


Fig. 16. — Annealed, unstrained nickel : values of b'', calculated form the theory of Stoner and Rhodes.

difficult it is to deduce precise values for b'' from results obtained with very carefully annealed specimens of nickel.

The fact that the values of b'' for cobalt are greater for the unannealed than for the annealed metal may be due either to a difference in the behaviours of the magnetostriction with temperature or to the presence of different amounts of cubic phase in the two specimens. But, it is certain that in the case of cobalt we have not applied fields sufficiently great to produce the " folding-back " effect.

There is one further point of interest. If the curves of b'' are plotted as functions of I, instead of H, they certainly do not give the impression that b'' is a true constant. For, in the b'', H curves, the hysteresis changes are concentrated around the axis of ordinates; whereas, in the b'', I curves they are spread over the full range of I, and it is accordingly impossible to deduce a single definite numerical value of b'' from them. This is clear from figure 17 for heavily strained nickel; the figure for annealed nickel is even more complex.

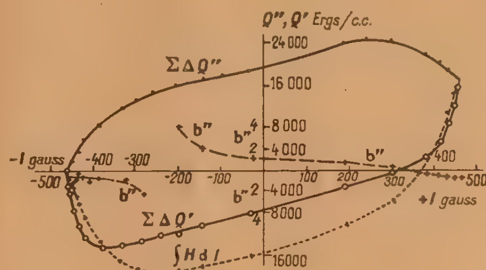


Fig. 17.

Let us now turn to the second method of dealing with the experimental results and see whether a mathematical statment can be derived which will permit us to calculate the form which the Q, I curves ought to take. For this we need the I, H and magnetostriction data and a knowledge of the magnetocaloric effect for each specimen. Our business is to calculate the total quantity of energy put into the solenoid and specimen system for any chosen step in solenoid current. From this energy we are to subtract work done on or by the specimen in all ways known to us. The difference should then appear as an actual increase or decrease of thermal energy and hence give a change of temperature of the specimen. We must, therefore, consider separately changes in the magnetic, thermal, magnetocrystallic and strain-energy contributions, knowing that the sum of these energies must be a minimum when the field is steady.

Dealing first with the work done in magnetization, we start with the specimen in the condition H, I, which is then changed to $H + \mathrm{d}H$, $I + \mathrm{d}I$, so causing a total energy change

$$\Delta E = \frac{H\,\mathrm{d}H}{4\pi} + H\,\mathrm{d}I \quad \text{or} \quad \frac{H\,\mathrm{d}B}{4\pi}.$$

The magnetocaloric effect provides a contribution

$$\Delta Q_0 = C_H \Delta T = -T\left(\frac{\partial I_0}{\partial T}\right)_H \Delta H, \tag{4}$$

where C_H is the specific heat of the specimen in constant field. We are here in some slight difficulty, because we cannot at present prove that we may regard the effect as a linear function of ΔH when the specimen is unsaturated, although that is a reasonable assumption.

We now come to energy changes associated with the magnetostriction changes of dimensions. In order to make any progress, we must assume that the internal stress is isotropic, and we will assume it equal to σ_i dynes : sq. cm acting parallel and perpendicular to the axis of the specimen. Then, if for example the longitudinal and transverse magnetostriction constants are λ_l and λ_n we shall have a quantity of work equal to $\sigma_i[\lambda_l + 2\lambda_n]$ ergs : cm³. A word is necessary about the sign of this work. It is clearly independent of the sense of the magnetization, and also, of whether the magnetostriction happens to be positive or negative. This means that it is zero when there is no magnetostriction, but is positive whenever there is a magnetostrictive change in dimensions.

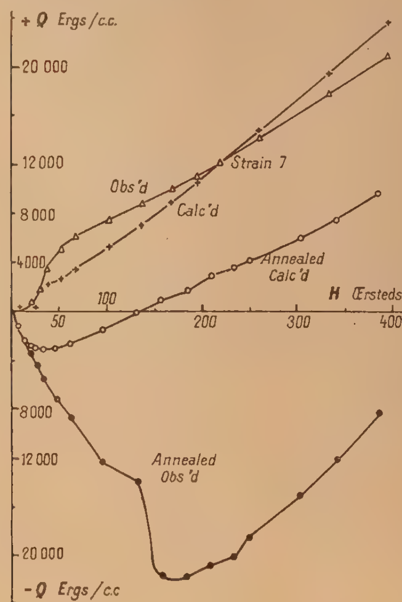


Fig. 18.

In the case of well-annealed specimens there will, in addition, be a contribution on account of crystal anisotropy. We have no data which will enable us to calculate this contribution. Fortunately, we know that it must be negligible in comparison with the effects due to internal strain in heavily strained specimens.

To sum up, for the change from H to $H + \mathrm{d}H$ we have the following statement for the heat liberated : cm³ in the specimen

$$\Delta Q = \frac{H\,\mathrm{d}H}{4\pi} + H\,\mathrm{d}I + \Delta Q_0 - \sigma_i[\lambda_l + 2\lambda_n] \qquad (5)$$

or, if we take the saturation condition as our initial standard state, the statement,

$$\sum_{H_{\max}}^{H} \Delta Q = \int_{H_{\max}}^{H} \frac{H\,\mathrm{d}H}{4\pi} + \int_{I_{\max}}^{I} H\,\mathrm{d}I = \sigma_i[\lambda_s - \lambda_l + 2(\lambda_{ns} - \lambda_n)]$$

enables us to calculate the toal thermal energy change between $-H_{\max}$ and any other value of the field. This statement has been used by Mr J. H. Davis in calculating the curves of figures 18 and 19 for annealed and heavily strained nickel. In passing, let us note that no account has been taken of work against the pressure of the atmosphere during magnetostrictive changes of dimensions or of work done in raising or lowering the thermocouple attachments on the specimen; fortunately, such work is small.

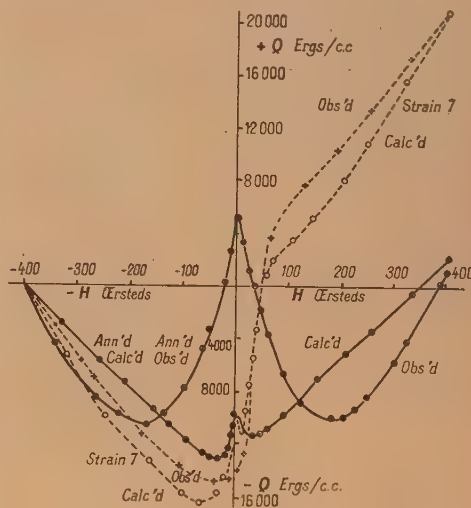


Fig. 19.

In these figures the values of $\frac{dB}{4\pi}$ were readily obtained from the magnetic data, and the values of ΔQ_0 were obtained from equation [4] using the figures for $\left(\frac{\partial I_0}{\partial T}\right)_H$ calculated by Stoner from the measurements of Weiss and Forrer. Values of σ_i were calculated by Kersten's reversible work method. The longitudinal magnetostriction data were kindly provided by Mr E. W. Lee. Transverse magneto-

striction data are difficult to obtain, and the effects of strain on them do not appear to have been studied. We therefore used some rather incomplete data by Fricke (1933); it is clear that attempts must be made to put this matter on a more satisfactory basis. However, for present purposes, the data may be used with, perhaps, some reserve, for the effects of transverse magnetostriction are small.

In figure 18 are given the experimental virgin Q,H curves for pure annealed and heavily strained nickel together with the curves calculated according to equation (5). The agreement between the two curves for the stressed specimen is very good when one considers that the calculated curve is based on the difference of four quantities, of which three are large, and the values of $\left(\frac{\partial I_0}{\partial T}\right)_H$ etc., are not known with certainty for the actual specimen used. The lack of agreement between the calculated and experimental values for the annealed specimen is undoubtedly due to the effect of crystal anisotropy.

The calculated and observed curves for the 400 Oe cycle, shown in figure 19, are remarkable for the close agreement for the heavily strained specimen, and for the way in which the calculated curve for the annealed specimen follows the general shape of the experimental curve. The sudden cooling for small positive values of H, reported by Bates and Harrison and by Bates and Healey and thought by these workers to be a spurious effect, is clearly seen in the calculated curves, and is the result of magnetostrictive changes.

5. **Conclusion.** — In the preceding pages has been given a fairly comprehensive statement of the body of experimental data now available on the thermal changes accompanying magnetization in low and moderate fields. The main results may be summarised as follows :

1. There is a similarity in the thermal changes for initial magnetization for the pure ferromagnetic metals, initial cooling being followed by the well-established magnetocaloric heating;

2. There appears a " folding back " effect in the curves of thermal changes for a cycle of magnetization, in accordance with the phenomena observed in the virgin curves;

3. There are relatively enormous effects on the thermal curves produced by internal strain in the case of nickel;

4. There are interesting differences between the behaviour of alloys and those of pure metals.

There are, of course, many omissions from the experimental data. We should like to make measurements on single crystals, on cobalt and other high coercivity materials at higher fields, to find the effects of internal strain on the behaviour of iron, and, for example, on rolled transformer sheet material, before and after heat treatment. We would like to know whether there is a " folding back " effect in the latter material, and whether such an effect, and others described here, might account for the well-known " discrepancy loss " therein; experiments are now in progress on several of these lines.

An attempt has been made to interpret some of the experimental results in terms of fundamental magnetic concepts. This has thrown into bold relief the importance of the magnetocaloric effect, so well established for high fields, in the low and moderate fields employed here. It has also stressed the importance of the variation of the crystal anisotropy constant with temperature, and the need for the collection of data on this and on the variation of the intrinsic magnetization with temperature, if a proper assessment of the experimental facts is to be made.

An attempt has also been made to deduce thermal behaviour from the available magnetic data and those on the magnetocaloric and magnetostriction phenomena. This has been remarkably successful in the case of nickel under severe internal strain, but less so with well annealed materials, where the effects of crystal anisotropy are important, unknown and difficult to estimate.

A une question de M. Néel, M. Stoner répond. — Pour comparer la théorie à l'expérience, on opère de la manière suivante. Après avoir soustrait les effets dus aux variations de l'aimantation spontanée, qu'il est possible de calculer avec assez de certitude, on compare la valeur de b quasi théorique $\left(\text{déduit de } K \text{ et de } \frac{dK}{dT}\text{, en imaginant que les changements proviennent des rotations dans le champ magnéto-cristallin}\right)$, avec la valeur effective b'' provenant des expériences. Pour des échantillons bien recuits, il y a bon accord entre les valeurs de b et de b'', dans les champs moyens et grands. Naturellement, il n'y a pas accord dans les champs faibles par suite des changements irréversibles qu'on ne peut pas traiter par la thermodynamique ordinaire. L'allure des courbes de b'' met bien en évidence les changements irréversibles. D'ailleurs, on ne peut pas calculer b avec précision quand il y a des tensions internes en l'absence de données sur σ (interne), λ et $\frac{d\lambda}{dT}$. Quand on aura ces précisions, il sera possible de déterminer le caractère des changements le long de la courbe d'aimantation (c'est-à-dire orientation des spins, rotations, changements irréversibles), en considérant la variation avec le champ de l'aimantation et de la température.

Remarque de M. Kurti. — Il me semblerait avantageux de mesurer les dégagements de chaleur à basse température. D'une part les variations de température seront plus grandes à cause de la petitesse des chaleurs spécifiques, d'autre part, comme les dégagements réversibles doivent décroître, il sera plus facile de séparer les phénomènes réversibles des irréversibles.

Réponse de M. Bates. — Les mesures à basse température présentent certainement une grande importance, mais il n'y en a pas eu encore de faites jusqu'ici à ma connaissance. Il est à craindre que les fluctuations de température soient alors sérieuses, avec le dispositif que j'ai décrit.

Remarque de M. Stoner. — Des mesures à basse température présenteraient certainement beaucoup d'intérêt, mais il serait préférable de bien connaître d'abord les phénomènes à la température ordinaire où les expériences sont en outre plus faciles. Nous n'avons pas trouvé de méthode libre d'objections pour séparer les phénomènes réversibles et irréversibles. Nous faisons actuellement à Leeds (M. Tebble et ses collaborateurs) des expériences qui complètent celles de M. Bates. Nous mesurons l'effet Barkhausen ainsi que la susceptibilité réversible en fonction de la température. Nous espérons ainsi pouvoir analyser d'une manière plus complète les courbes magnétiques.

REFERENCES.

Adelsberger U. — *Ann. Physik*, Leipzig, 1927, **83**, 184.
Bates L. F. — *J. Physique Rad.*, 1949, **10**, 353.
Bates L. F. and Weston J. C. — *Proc. Phys. Soc.*, 1941, **53**, 5.
Bates L. F. and Edmondson A. S. — *Proc. Phys. Soc.*, 1947, **59**, 329.
Bates L. F. and Harrison E. G. — *Proc. Phys. Soc.*, 1948, **60**, 213.
Bates L. F. and Healey D. R. — *Proc. Phys. Soc.*, 1943, **55**, 188.
Bates L. F. and Davis J. H. — *Proc. Phys. Soc.*, 1950, **63** A, 1265.
Constant F. W. — *Phys. Rev.*, 1928, **82**, 486.
Ellwood W. B. — *Phys. Rev.*, 1929, **36**, 1066.
Hardy T. C. and Quimby L. — *Phys. Rev.*, 1938, **54**, 217.
Honda K., Okubo J. et Hironé T. — *Sci. Rep. Tôhoku Univ.*, 1929, **18**, 408.
Okamura T. — *Sci. Rep. Tôhoku Univ.*, 1936, **24**, 744.
Stoner E. C. and Rhodes P. — *Phil. Mag.*, 1949, **62**, 481
Townsend Agnes. — *Phys. Rev.*, 1935, **47**, 306.

NEW TECHNIQUES AND RESULTS IN THE MEASUREMENT OF MAGNETOSTRICTION

By J. E. GOLDMAN,
Westinghouse Research Laboratories and Carnegie Institute of Technology.

Sommaire. — L'auteur décrit la nouvelle technique qu'il a élaborée pour la mesure des magnétostrictions linéaires et cubiques et qui est applicable aussi bien aux cristaux uniques qu'aux matériaux polycristallins. Il donne les résultats des mesures des constantes de magnétostriction pour les alliages fer-silicium et pour un très petit cristal unique d'un alliage fer-cobalt, ainsi que pour différentes substances polycristallines. Les données relatives au cristal fer-cobalt ont conduit à une nouvelle théorie de l'origine de l'anisotropie magnétique de l'alnico V, qui est brièvement discutée. Enfin, l'auteur indique rapidement une relation entre la magnétostriction et la transformation ordre-désordre.

Introduction. — In 1947 [1], the writer proposed the use of electrical resistance strain gauges for the measurement of magnetostriction. This method offers certain notable advantages which will be ennumerated below. Since that time, the technique of measurement has been refined, the accuracy and range improved; this has made possible measurements on materials and sample geometries not previously amenable to accurate measurement. This paper will be devoted to a description of the method of measurement and a survey of some of the more recent results obtained as part of a program for the study of magnetostrictive phenomena initiated in the writer's laboratory and more recently continued in a program under the writer's direction at Carnegie Institut of Technology [2]. The measurements on single crystals of iron-silicon are part of an unpublished dissertation by W. J. Carr, Jr. at the latter institution with the cooperation of Prof. Smoluchowski.

Experimental Technique. — Electrical resistance strain gauges operate on the principle that if a thin wire is stretched its resistance will undergo a change proportional to the degree of strain. The constant of proportionality is termed the gauge factor, i.e.

$$GF = \frac{\frac{\Delta R}{R}}{\frac{\Delta l}{l}}$$

and may vary from 1 to 12.1 depending upon the material, the magnitude of the stress and other factors. In our experiments we have used commercial Type A gauges manufactured in the United States by the Baldwin Locomotive Works. These gauges are of advance (60 cu, 40 ni) wire and at the magnitude of magnetic fields used, the magnetoresistive effect in this material is either negligible or small enough so that it can be compensated for without unduly impairing the accuracy. In practice the gauge is bonded to the sample with a cellulose-acetate cement. Commercial gauges as small as 1.5 mm in length are available permitting the measurement of magnetostriction on single crystals or other samples as small as 3 mm in diameter.

Measurements of the change of resistance of the active gauge are made with a conventional *DC* Wheatstone bridge in which all the arms of the bridge are made up of equivalent gauges that are bonded to non-magnetic material but with a coefficient of thermal expansion closely matching that of the material under test thus eliminating errors due to ambient temperature variations. The detector is a sensitive *DC* amplifier which has a 75 c chopper in the input, a 75 c narrow-band amplifier and a synchronous commutator at the output. The output signal is recorded on a 0-5 mA recorder. Full scale deflection on the recorder can be obtained with an input signal of 10^{-7} V. A schematic circuit diagram is shown in figure 1.

The constancy of the gauge factor and the behavior of the bond at very low positive and negative strains (expansion and contraction) were checked by measuring the known elastic moduli of metal samples using this method. The system is readly calibrated in terms of strain by introducing a known change in resistance in the active arm of the bridge and noting the deflection of the recording milliammeter. With this arrangement and with drift as well as pick-up reduced to a minimum a strain sensitivity of the order of 2×10^{-8} : mm scale deflection can be obtained.

This method of measurement has the following noteworthy advantages :

1. It can be applied to the measurement of magnetostriction on samples of a variety of shapes and geometries including extremely small single crystals that do not permit of ready measurement by other methods.

2. In the case of thin laminated samples, errors due to bending can be eliminated by applying gauges on both sides of sample and connecting them in series.

3. Regions over which strain measurements are made are small so that variables such as end effects, shearing stresses and non-uniformity are eliminated.

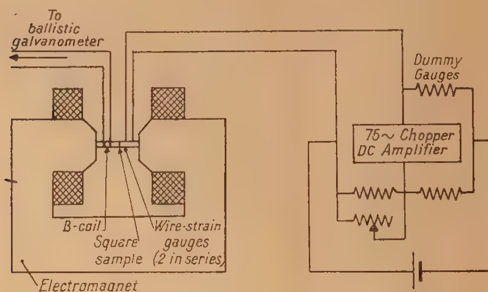


Fig. 1. — Circuit diagram of the magnetostriction measuring apparatus.

4. The effects of temperature variations and other ambient variables are eliminated. Adequate sensitivity and stability are available so that measurements can be made when the sample has attained thermal equilibrium thus minimizing errors resulting from temperature effects in the sample due to magnetocaloric effect and other magnetothermal eff ects.

5. A closed magnetic path may be used, thus assuring a greater uniformity of flux distribution and eliminating possible erros due to form effect.

6. Finally, and perhaps most significant, measurements are very readily made in two perpendicular directions thus eliminating to a great extent the uncertainty in the knowledge of the demagnetized state and errors in the interpretation of results due to the possible non-randomness in crystal orientation or in the initial distribution of domain directions. In the case of the single crystal measurements the sample is always saturated and only the direction of M_s is varied with respect to the direction of strain measurement. Moreover, by measuring the strain simultaneously parallel and transverse to the direction of magnetization, the volume magnetostriction is very easily separated from the longitudinal magnetostriction, if one assumes that no first order volume change accompanies the latter. In this connection it may be pointed out that we have recently adopted this technique for the measurement of volume magnetostriction.

Measurements on Single Crystals. — Quantitative data on the behavior of the magnetostriction constants of alloys as a function of composition are available only in the case of the iron-nickel alloys [3] and a few isolated cases [4] where large single crystals have been made. In such cases as the iron-cobalt alloys, it is quite difficult to obtain sizeable single crystals and hence the significant single crystal magnetostriction data is not available. Using the above described technique we have made measurements on a single crystal of a 30 per 100 cobalt-iron alloy in the from of an oblate spheroid 3.5 mm in diameter and 0.3 mm in thickness [5]. The plane of the crystal was ascertained by taking a back-reflection X-ray picture and found to be approximately (411). A very fine strain gauge with active dimensions approximately 1.5 mm² was bonded onto the crystal in such a way that the direction-cosines of the gauge axis relative to the cubic axes are (0.931, 0.32, 0.21). The crystal was placed in a magnetic field of 4 000 Oe and the change in strain in the above fixed direction was measured as a function of the angle made by this direction with the direction of the field. The results are plotted in figure 2. Using the relation given by

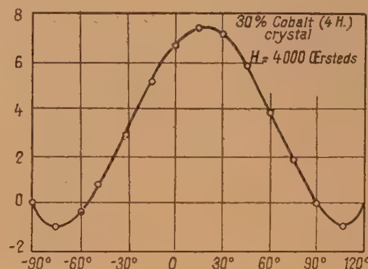


Fig. 2. — $\frac{\Delta l}{l}$ in direction of gauge VS angle between M_s and gauge.

Becker [6] for the magnetostriction of a cubic single crystal as a function of the direction-cosines of the direction of strain measurement and the direction of magnetization, we have obtained for the single crystal constants

$$\lambda_{100} = 1.5 \times 10^{-5} \quad \text{and} \quad \lambda_{111} = 8.5 \times 10^{-5}.$$

Using Becker's relation for the polycrystalline saturation magnetostriction(assuming random crystal

and domain orientation)

$$\left(\frac{\Delta l}{l}\right)_{sat} = \frac{2\lambda_{100} + 3\lambda_{111}}{5} = 5.7 \times 10^{-5}$$

in excellent agreement with values obtained on a sample of this composition measured in our laboratory in such a way as to eliminate the uncertainty in knowledge of the initial domain distribution and in agreement with the value given by Snoek [7].

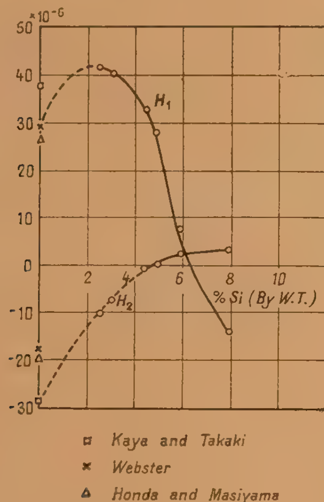


Fig. 3. — Single crystal magnetostriction constants of Fe-Si alloys (after Carr); $H_1 = \frac{3}{2}\lambda_{100}$ and $H_2 = \frac{3}{2}\lambda_{111}$.

The availability of such data has become, indeed, helpful in interpreting the mechanism of some reactions taking place in magnetic alloys. The writer in collaboration with Smoluchowski in some as yet unpublished work has endeavored to explain the mechanism of nucleation in Alnico V on this basis. It is proposed that the precipitate in this alloy is a phase rich in iron and cobalt of the approximate composition 30 per 100 Co. This is compatible with the hypothesis of Bradley and Taylor [8] and with the observations of Geisler [9] and fits the known optimum composition of Alnico V if one assumes that cobalt when added to the FeNiAl system simply behaves like iron. The measured low magnetostriction of such a phase in the [100] suggests that nuclei whose [100] axes make a small angle with the matrix grow preferentially and the magnetic anisotropy of the alloy results from the crystalline anisotropy of the precipitate. This data is also of further interest in making possible a quantitative interpretation of the effect of a magnetic field applied during recrystallization upon the recrystallized texture reported by Smoluchowski and Turner [10].

Recently, Carr [11] has made measurements of the single crystal magnetostriction constants of iron-silicon alloys as a function of silicon content. His results are shown in figure 3. These results are also of great theoretical interest, for, comparison of the data with other systems such as Fe—Al bring out the very significant difference in the behavior of the magnetic shells during alloying and is the subject of a separate treatment. Moreover, as will be shown below, this data makes possible a more quantitative evaluation of the distribution of domain directions in polycrystalline media.

Measurements on Polycrystalline Materials. — 1. *Materials with Preferred Crystal Orientation.* — Information on the distribution of domain directions in a polycrystalline material can be obtained by means of magnetostriction measurements. A good example is afforded by the data on polycrystalline materials having a preferred grain orientation. The magnetostriction vs. B curve for oriented 3.25 per 100 silicon steel (Hipersil) is shown in figure 4. From

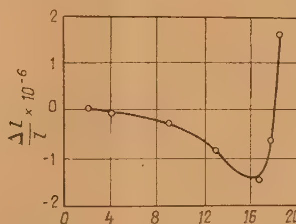


Fig. 4. — Magnetostriction in Hipersil in rolling direction.

Carr's data shown in figure 3 we know the actual value of the single crystal constants for this composition. A check on the compatibility of the measurements is afforded by noting the measurement of the magnetostriction as measured with the sample magnetized transverse to the direction of rolling as shown in figure 5. The orientation of the crystallites in the material is as shown schematically in figure 6. Thus one would expect that when magnetized transverse to the rolling direction the magnetostriction would be positive until all the domains are magnetized at 45° to the direction of measurement, i.e. $\frac{B_s}{\sqrt{2}} = 14.000$ gauss as observed. At this juncture the material should behave substantially as a single crystal so that the magnetostriction resulting from turning the direction of magnetization from the [100] to the direction of the field i.e. [110], is [6] : $\left(\frac{3}{4}\lambda_{111}\right) \cong -4.0 \times 10^{-6}$ in good agreement with $\left(\frac{\Delta l}{l}\right)_{20,000} - \left(\frac{\Delta l}{l}\right)_{14,000}$ in figure 6. From the actual values of the peak one may calculate

the anisotropy in the distribution of domains among the six possible easy initial directions.

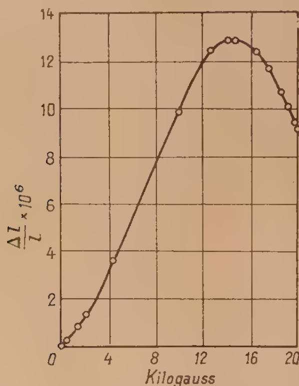


Fig. 5. — Magnetostriction in Hipersil transverse to rolling direction.

The negative magnetostriction at low inductions is associated with the laminar character of the sample and is interpreted as being due to the extra magnetostatic energy if there is a component of magnetization normal to the plane of the sheet.

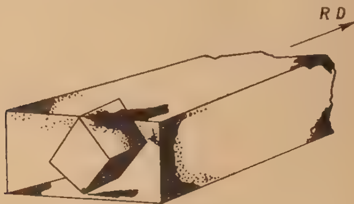


Fig. 6. — Orientation of crystals in Hipersil.

Thus if the crystal makes a small angle with the plane of the sheet, then during the steep portion of the magnetization curve when magnetization proceeds almost exclusively by means of 180° boundary displacements there would result a component of magnetization normal to the sheet; accordingly, there are some " reverse " 90° displacements in which domains initially magnetized antiparallel to the field change their directions by 90° to neutralize the normal component. This is analogous to Stewart's interpretation of the negative effect of tensile stress on magnetization in the same alloy [12]. A similar effect is observed in a 50 per 100 Fe—Co alloy with preferred grain orientation as shown in figure 7. The negative strain at low inductions does not appear when the preferred grain orientation is not pronounced.

2. *Magnetostriction and Order-Disorder.* — Goldman and Smoluchowski [13] first discovered a relationship between magnetostriction and the state of order of an alloy. The original measurements were made on an alloy of Fe-Co by the technique

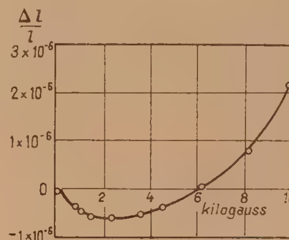


Fig. 7. — $\frac{\Delta l}{l}$ VS. B from demagnetized state for 50 % Fe-Co alloy with some preferred orientation.

described above. A theoretical interpretation was given for the effect in terms of the dipole-dipole interaction treatment of Becker. This required certain assumptions as to the character of the atomic moment in an alloy. Our original ideas

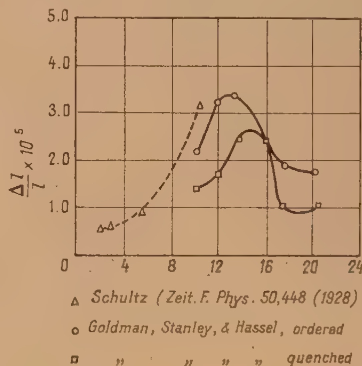


Fig. 8. — Magnetostriction of polycristalline Iron-aluminium alloys.

have since been amplified by Smoluchowski and form the basis for some of the ideas presented in his paper elsewhere in this meeting. The writer has also extended the measurements of magnetostriction as a function of order to Ni_3Fe (permalloy) [14] where an increase by a factor of two is observed in the magnetostriction on ordering; and in the Fe—Al system [15]. The data on Fe—Al are shown in figure 8. The single crystal constants of Carr have also been found to be sensitive to thermal treatment-probably due to a variation of the state of order. It appears quite probable that the extreme sensitivity of the magnetic pro-

perties of these three systems to thermal treatment is due primarily to the very large changes in magnetostriction that are produced.

Remarque de M. Street. — I should like to ask Dr Goldman for further information on two points of experimental technique. Firstly, is there any disadvantage in using A. C. bridge methods compared with the method described i.e. using a D. C. supply and a " chopped " D. C. amplifier? Secondly, in his measurements has it been found necessary to calibrate the resistance strain gauges in situ or is it found sufficient to accept the gauge factor in accurate measurements? I should like also to know if Dr Goldman has been able to make any measurements on reversible magnetostriction, i.e. the alternating strain produced by an alternating field applied at different points on the hysteresis cycle. It would appear that his form of apparatus would be extremely useful for such measurements.

Réponse de M. Goldman. — We feel we can obtain lower noise level with D. C. than with A. C. As to the calibration, in the initial stages of development of this method we checked the gauge factor given by the manufacturer by measuring the modulus of elasticity in standard samples. In general, we have found the manufacturer's data to be quite accurate making a regular check of the gauge factor unnecessary.

Remarque de M. Weil. — Nous avons utilisé des " strain gauges " pour des mesures de magnétostriction, à différentes températures et dans des champs élevés (15 000 Oe), notamment dans l'étude du ferrite de cobalt (*C. R. Acad. Sc.*, 1950, **231**, 224).

Remarque de M. Hoselitz. — We have also been using strain gauges for magnetostriction measurements and the results obtained with strain gauges have been the same as those obtained with our optical lever method. In our experiments we were able to use an optical lever in fields up to 5 000 Oe.

REFERENCES.

[1] GOLDMAN J. E. — *Phys. Rev.*, 1947, **72**, 529.
[2] Supported by ONR.
[3] LICHTENBERGER F. — *Ann. Physik*, 1932, **15**, 45.
[4] SHTURKIN D. A. — *C. R. Acad. Sc., U. R. S. S.*, 1947, **58**, No. 4, 581.
[5] The Fe-Co crystal was very kindly loaned to us by Prof. L. W. Mc Keehan of Yale University and is part of the set used by J. W. Shih for the measurement of crystal anisotropy. *Phys. Rev.*, 1934, **46**, 139.
[6] BECKER-DORING. — Ferromagnetismus, Berlin, Julius Springer, 1939, p. 275.
[7] SNOEK J. L. — New Developments in Ferromagnetic Materials, Elsevier, 1947, p. 15.
[8] BRADLEY A. J. and TAYLOR. — *Nature*, 1937, **140**, 1012.
[9] GEISLER A. H., to be published. We are indebted to Dr Geisler for making available to us a manuscript of his paper in advance of publication.
[10] SMOLUCHOWSKI R. and TURNER R. W. — *J. Appl. Phys.*, 1949, **20**, 745.
[11] CARR W. J. Jr. — *Dissertation*, Carnegie Institute of Technology, 1950.
[12] STEWART K. H. — *Physica*, 1949, **15**, 235.
[13] GOLDMAN J. E. and SMOLUCHOWSKI R. — *Phys. Rev.*, 1949, **75**, 140.
[14] GOLDMAN J. E. — *Phys. Rev.*, 1949, **76**, 470; *J. Appl. Phys.*, 1949, **20**, 1131.
[15] GOLDMAN J. E., STANLEY J. K. and HASSEL W., to be published.

SUR LES MODIFICATIONS DE LA PERMÉABILITÉ MAGNÉTIQUE DES ACIERS AU CARBONE, ET DU FER PUR SOUS L'ACTION DES CONTRAINTES DE TRACTION PURE DANS UN CHAMP ALTERNATIF D'AMPLITUDE CONSTANTE

Par André LANGEVIN.
École Supérieure de Physique et de Chimie Industrielles. Paris.

Sommaire. — Dans ce travail, nous avons appliqué les méthodes de mesure d'inductance par pont d'impédance, à l'examen des phénomènes qui se produisent lorsqu'on exerce des contraintes de tractions variables sur des pièces d'aciers ordinaires au carbone sans traitement thermique particulier.

Nous avons orienté tout particulièrement nos observations vers les modifications des propriétés magnétiques constatées lors de l'application de contraintes de valeurs élevées, notamment au voisinage des limites d'élasticité physique, d'écoulement et de fatigue.

Les deux principaux résultats qui semblent ressortir de cette étude préliminaire sont les suivants :

1° *Sur un acier soumis à des tractions statiques croissantes, des mesures simultanées, mécaniques et électriques, révèlent un domaine intermédiaire, caractérisé par des allongements permanents de l'ordre de* 10^{-4} *à* 10^{-6} *en valeur relative.*

Ce domaine est situé entre la limite de réversibilité magnétique qui coïnciderait avec la limite d'élasticité physique et la limite d'élasticité apparente ou d'écoulement du métal.

2° *On trace un réseau des courbes perméabilité-effort de traction simple, répétées entre zéro et des amplitudes maxima progressivement croissantes. La pente de la partie ascendante des courbes commence par croître. La charge maxima qui a précédé la courbe à pente maxima semble coïncider avec la limite de fatigue de l'acier.*

I. — Introduction.

S'il est vrai que l'on trouve de nombreux travaux sur le comportement magnétique du nickel et des ferro-nickels lorsqu'ils sont soumis à des contraintes, travaux bien connus des spécialistes du magnétisme, il est curieux de constater que les publications sur le comportement des aciers ordinaires et du fer pur soumis a de semblables contraintes sont beaucoup moins nombreuses malgré l'intérêt pratique et théorique que présente l'étude de ces phénomènes.

C'est à Villari [1] que l'on doit en 1865 la découverte de l'effet inverse de la magnétostriction.

Villari a montré que la perméabilité magnétique du fer augmente par suite de l'application d'une contrainte de traction tant que la force magnétomotrice ne dépasse pas une certaine valeur (point critique de Villari) au-delà de laquelle une traction produit au contraire une décroissance.

Au point de Villari la traction n'a plus aucun effet sur la perméabilité magnétique.

Ensuite plusieurs auteurs ont contribué à préciser les phénomènes, parmi ceux-ci on doit citer H. Tomlinson [2] en Angleterre, Fraichet [3] en France, W. Thomson et Ewing [4] en Amérique.

Fraichet a fait un travail important sur la question qui a duré de 1902 à 1932. Il visait à étudier « les déformations moléculaires d'un barreau d'acier soumis à une contrainte de traction par la variation de son aimantation au cours de l'essai ».

Fraichet a eu le mérite apparemment d'être le premier a comprendre l'intérêt pratique de l'étude de la modification des propriétés magnétiques des aciers soumis à des contraintes de traction.

Il étudiait les modifications de réluctance d'un barreau d'acier avec l'intensité de la contrainte de traction appliquée dans les conditions suivantes :

L'éprouvette à étudier était prise dans les mordaches d'une machine de traction et soumis a un effort qui croissait proportionnellement au temps.

Pour mesurer les variations de la réluctance de l'éprouvette, Fraichet l'utilisait comme noyau d'une bobine comprenant deux enroulements superposés.

Un des circuits est directement alimenté par une pile, alors que le deuxième circuit est connecté aux bornes d'un galvanomètre ordinaire (*voir* fig. 1).

Il étudie la force électromotrice induite dans le

secondaire qui est proportionnelle à la dérivée du flux par rapport au temps. Cette force électromotrice se trouve être également proportionnelle à la variation de perméabilité magnétique du barreau si les conditions sont telles qu'on puisse négliger les variations des dimensions de l'éprouvette; ceci est vrai si l'on reste dans le domaine des déformations élastiques. Fraichet, sans doute à cause de la méthode qu'il utilisait, n'obtient que des résultats peu nets.

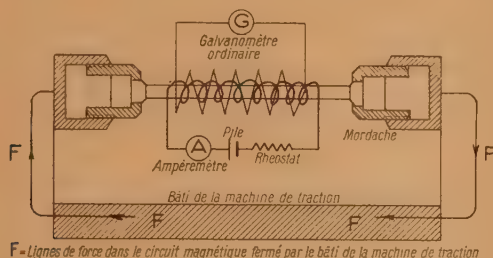


Fig. 1. — Dispositif expérimental utilisé par Fraichet pour l'essai magnétique des aciers.

Malgré ce manque de netteté dans les accidents des courbes, il considère que tous les changements d'allure dans la variation de la déviation du galvanomètre correspondent a des sortes de points critiques de l'équilibre moléculaire. Il estime que toute modification moléculaire du métal produit une variation correspondante de sa perméabilité magnétique donc qu'on doit pouvoir déceler ainsi le début des allongements permanent ou limite d'élasticité vraie.

Cette limite d'élasticité vraie correspondrait d'après Fraichet à la première inflexion, ou tout au moins au maximum de la déviation galvanométrique, alors que la limite élastique apparente ou conventionnelle se traduirait par une chute brusque de la déviation du galvanomètre.

Plus tard R. Cazaud [5] a utilisé la même méthode pour étudier le comportement de l'acier en torsion.

Plus récemment en 1947 en U. R. S. S., Richer [6] a étudié le comportement des ferromagnétiques présentant une magnétostriction positive (en particulier les fers doux et aciers) soumis à de faibles tensions élastiques. Il a étudié l'influence d'une traction suivant les différents axes cristallins dans le cas d'un monocristal et le comportement d'un polycristal dans le cas ou le corps n'a pas de directions privilégiées.

Il y a seulement deux ans deux italiens F. Baratta et A. Milone [7] ont repris l'étude du comportement magnétique d'un fil de fer pur soumis a un effort de traction en cherchant à préciser les phénomènes au voisinage de la rupture du fil.

Ils ont montré qu'au moment même où le fil va rompre, on constate une augmentation de sa perméabilité magnétique, phénomène qui était resté préalablement inaperçu.

Enfin, tout récemment, M. Lliboutry [8] a étudié les variations d'aimantation par choc sur des barreaux d'acier; il a ainsi vérifié quantitativement les effets prévus par la théorie donnée par Sears [9] et W. F. Brown [10].

Mais les méthodes de mesures qui ont été utilisées pour ces diverses déterminations sont de type purement classique. Les mesures de perméabilité sont généralement faites par l'intermédiaire des déviations d'un galvanomètre balistique et l'analyse des phénomènes n'est, dans ces conditions, pas très fine.

C'est pour cette raison, et parce que l'étude de ces phénomènes nous paraissait présenter un intérêt pratique considérable, que nous avons repris cette étude avec une méthode de mesure plus moderne, qui consiste a placer l'échantillon dans un champ alternatif de fréquence fixe.

II. — Étude des modifications de la perméabilité, dans un champ magnétique alternatif, des fers doux et aciers au carbone soumis à des contraintes par l'intermédiaire de la mesure de l'inductance d'un solénoïde bobiné sur la pièce à étudier.

Méthode de mesure. — Dans nos mesures le mode opératoire était le suivant : on utilise un échantillon du métal à étudier portant un solénoïde d'une centaine de spires.

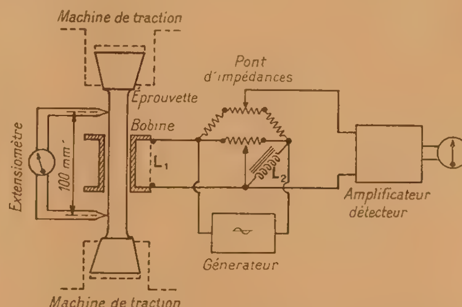


Fig. 2. — Schéma du pont d'impédance utilisé.

Les mesures d'inductance de l'enroulement ont été faites avec un pont d'impédance pour bobines à noyaux de fer avec montage symétrique.

Nous avons utilisé un pont universel permettant des mesures de self, capacité et résistance, alimentés à 1 000 périodes.

Il s'agit d'un pont entièrement symétrique : dans un des bras du pont est placée la bobine de l'échantillon à étudier et dans un autre bras la bobine, comportant le même nombre de spires, d'une éprou-

vette témoin de même nature non soumise à des contraintes :

L'appareil est gradué en pour 100 et donne la différence entre les self-inductances de l'échantillon témoin et celle de l'éprouvette expérimentée (*voir* fig. 2).

Les variations de la self-inductance et de la résistance équivalente du solénoïde de la pièce étudiée peuvent exprimer les variations de perméabilité magnétique de l'éprouvette.

Ceci est sans doute à peu près vrai jusqu'à l'apparition d'une modification appréciable de la section (striction en traction).

Il faut remarquer toutefois que la proportionnalité de la self-inductance à la perméabilité magnétique n'est pas théoriquement rigoureuse, en particulier à cause du flux de fuite du circuit magnétique, mais ce flux de fuite est forcément faible car la tension appliquée aux bornes des bobines ne dépassait jamais 0,7 V environ ce qui correspond, vu le nombre faible de spires par centimètre, à des champs qui sont toujours restés inférieurs à 8 gauss.

1° Essais en traction pure. — Avec la collaboration de MM. M. Reimbert et E. Paul, nous avons tout d'abord étudié l'influence d'une contrainte de traction pure sur des éprouvettes d'acier de diverses teneurs en carbone et sur des éprouvettes de fer pur (Armco).

Les éprouvettes le plus généralement utilisées étaient des éprouvettes de modèle standard dont la section utile avait 78,5 mm² (10 mm de diamètre).

Le solenoïde comportait en général 100 spires réparties uniformément sur 3 cm environ de longueur.

Le nombre limité d'éprouvettes dont nous disposions et la longue durée de la plupart des essais nous ont seulement permis d'ébaucher une étude complète des phénomènes. Nous avons pu toutefois nettement caractériser l'allure des phénomènes.

Les allongements consécutifs à l'application des contraintes ont été mesurés à l'aide d'un extensomètre micrométrique Mercier-Lepetit.

Toutes les mesures d'inductance ont été faites en pour 100 de variation de l'inductance et non pas en valeur absolue parce que nous avons pensé qu'il était plus avantageux de faire des mesures en valeurs relatives.

S'il est vrai que les valeurs absolues des inductances des bobines dépendent directement de l'état physique de leur noyau, la pente des courbes qui représente les variations de l'inductance tracées avec une ordonnée en valeurs absolues ne mesure pas directement comme dans le cas de la représentation des variations en pour 100 la sensibilité de l'éprouvette. Il y a lieu de remarquer que dans les conditions qui ont été réalisées lors de nos mesures, (tension d'alimentation du point variant à 1 000 p : s) ce n'est pas la section totale de la pièce examinée qui intervient dans nos mesures, mais une zone superficielle dont l'épaisseur dépend de la fréquence de la tension d'alimentation du pont.

Or en principe les fibres superficielles tendent à travailler à un taux plus élevé que les fibres internes.

Cette propriété particulière à la méthode que nous avons utilisée de limiter le volume intéressé à la partie superficielle de l'éprouvette, présente un intérêt tout particulier dans les essais de fatigue car l'amorce de rupture part très généralement d'un point de la surface de l'éprouvette.

a. Allure générale de la courbe de variation de la perméabilité (*). — En l'absence de contrainte appliquée sur l'éprouvette celle-ci présente une certaine valeur d'inductance correspondant à la perméabilité initiale, qui est figurée par le point O. L'ordonnée de O correspond en général à une différence plus ou moins grande entre l'éprouvette étudiée et l'éprouvette de référence.

Lorsqu'on applique à l'éprouvette un effort de traction progressif, la perméabilité de l'échantillon commence par croître, suivant une loi plus ou moins linéaire. Ce phénomène est traduit par la région OA de la courbe. (*voir* fig. 3).

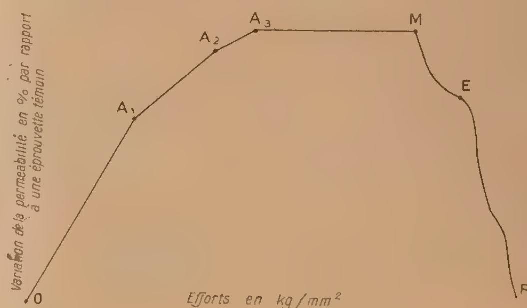


Fig. 3. — Forme générale de la courbe de variation de l'inductance de l'enroulement en fonction de l'intensité de l'effort de traction sur une pièce d'acier.

Parfois la portion croissante se divise en plusieurs segments linéaires OA_1, A_1A_2, A_2A_3...

A partir d'une certaine valeur de l'effort de traction la courbe cesse brusquement de croître pour atteindre un palier parallèle à l'axe des efforts (il faut noter que dans certain cas le palier est doublé). Si l'on continue à augmenter l'effort de traction, le palier cesse à partir d'un nouveau point anguleux M caractérisé par le début d'une diminution de l'inductance, parfois très brutale. En augmentant la valeur de l'effort au delà de l'abcisse du point M, la courbe après une chute généralement rapide, a un

(*) Pour le détail des résultats se rapporter à la référence [11] de la bibliographie.

coefficient angulaire négatif jusqu'à un nouveau point plus ou moins anguleux E.

Au-delà de cette limite E la courbe fait à nouveau une chute plus ou moins brusque. Le point E apparaît quelquefois aussi nettement que la limite M mais il n'en est pas toujours ainsi.

Au-dessus de E la courbe décroît plus vite jusqu'à la rupture de l'éprouvette au point R.

Il est à remarquer que cette forme générale de courbe est également valable pour le Permalloy et l'Anhyster D.

b. Importance des variations de la perméabilité. — Suivant la teneur en carbone des aciers la forme des courbes se modifie et l'amplitude de variations de l'inductance change d'ordre de grandeur.

La pente de la partie initiale OA de la courbe varie et l'écart entre les ordonnées de O et de A également.

Avec le fer doux (fer Armco) la pente est de l'ordre de 2,25 pour 100 : kg : mm² alors que l'écart entre les ordonnées de O et de A est égal à 20 pour 100 environ.

Pour un acier doux VB à 0,1 pour 100 de carbone recuit, acier que nous avons étudié le plus complètement la pente moyenne à la première traction est égale à 1 pour 100 : kg : mm² environ, avec un écart entre les ordonnées de O et de A de 8 pour 100 en moyenne.

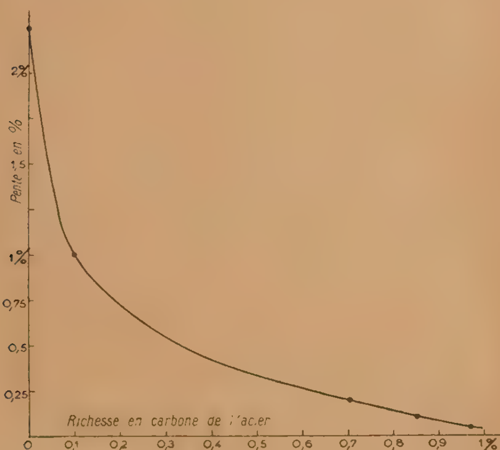


Fig. 4. — Courbe de variation de la pente de la partie OA de la courbe de première traction en fonction de la teneur en carbone de l'acier étudié.

Pour un acier plus dur, acier suédois Sandwick à 0,7 pour 100 de carbone, la pente à la première traction diminue; elle devient de l'ordre de 0,2 : kg : mm² avec un écart maxima entre les ordonnées égal à 5 pour 100 environ.

Avec un acier encore plus dur à 0,84 pour 100 de carbone, on constate une pente à la première traction de 0,1 pour 100 : kg : mm² avec un écart entre les ordonnées des points O et A égal à 9 pour 100.

Enfin pour la variété d'acier dite « corde à piano » on obtient une pente à la première traction de 0,057 pour 100 : kg : mm², avec un écart entre les ordonnées de 2 pour 100 environ.

La pente décroît donc très rapidement avec la teneur en carbone (*voir* la courbe sur la figure 4).

c. Dimensions des paliers observées. — Les paliers présentés par les courbes de variation de perméabilité sont d'importance très variable suivant la composition de l'acier.

Avec certains aciers doux on observe des courbes qui présentent, un double palier relié par une partie linéaire. Avec l'anhyster *D* nous avons constaté la présence de paliers multiples.

Au point de vue de leur longueur, elle varie entre une longueur nulle pour l'acier à 0,84 pour 100 de carbone à une longueur maxima, présentée par la variété corde à piano, correspondant à une différence d'abcisse de 60 kg : mm².

Le début du palier ou point A a une position également variable par rapport au point M ou à la limite d'écoulement E, il oscille généralement entre la moitié et les deux tiers de l'abcisse de la limite M.

d. Pointes limites A, M *et* E. — Les points limites de la courbe M, A et E paraissent être les plus intéressants au point de vue physique. En comparant la déviation d'un extensomètre micrométrique et la courbe de variation de perméabilité on peut montrer très facilement que le point E correspond au point anguleux de la courbe effort-déformation, relevé avec un extensomètre micrométrique, ce qui veut dire qu'il correspond au début des allongements permanents macroscopiques dont l'ordre de grandeur devient rapidement supérieur au millimètre sur une base de 10 cm de longueur initiale avec les aciers doux.

L'étude des tractions successives que nous exposerons plus loin montre que le point M correspond à la limite de réversibilité magnétique. L'abscisse de M est celle de l'effort au-delà duquel les phénomènes ne sont réellement plus réversibles ou plus exactement quasi réversibles puisque certains aciers présentent une hystérésis magnétostrictive et d'autres effets irréversibles dans la partie élastique des déformations.

Cette limite de réversibilité magnétique semble correspondre au début de l'apparition d'un allongement permanent microscopique c'est-à-dire de l'ordre d'une petite fraction de micron. Elle correspond très probablement à ce que Fraichet appelait la limite élastique vraie. Il y a en effet toutes les raisons de penser qu'un accident puisse se produire dans les propriétés magnétiques du métal lorsque la déformation permanente locale atteint l'ordre de grandeur des domaines de Weiss.

Ces déformations sont au-dessous de la sensibilité des extensomètres mécaniques. Enfin nous n'avons pas réussi jusqu'à présent à interpréter ce qui se produit au point A, point correspondant a une abcisse à partir de laquelle la perméabilité qui variait quasi linéairement ne varie absolument plus ou varie brusquement suivant une nouvelle loi.

2° Modifications de la courbe de variation de la perméabilité lors de tractions successives. Si l'on exerce sur une éprouvette d'acier vierge plusieurs tractions successives avec un effort maximum appliqué constant et ne dépassant pas la limite M, entre la première et la deuxième traction et parfois au cours de plusieurs tractions, on constate une baisse de la pente de la partie linéaire OA de la courbe. Ensuite les phénomènes se stabilisent.

Il s'agit sans doute d'une « accomodation » de l'acier par modification des tensions internes antérieures.

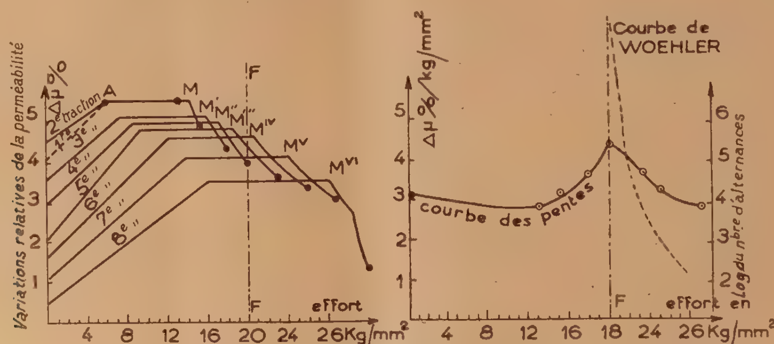


Fig. 5. — Courbes de pentes et de Wochler. Réseau : inductance-effort.

Lorsqu'on exerce au contraire sur l'échantillon une succession d'efforts répétés à partir de zéro jusqu'à des efforts maxima progressivement croissants, alors la pente P du segment OA des courbes commence par décroître pendant les premières tractions puis reste pratiquement constante tant que l'effort maximum n'atteint pas la limite M.

Lorsque l'effort maximum dépasse la limite M, cette pente croît régulièrement avec l'effort et passe par un maximum. Le maximum de la pente P est consécutif à la grandeur de l'effort maximum qui a été appliqué précédemment. Cette grandeur maximum correspond au plus grand effort de traction de la courbe précédente. Celui-ci définit l'abcisse F. Nous appelons l'abcisse F : limite probable de fatigue, parce qu'il s'agit d'un phénomène magnétique qui paraît coïncider avec le phénomène mécanique de la limite de fatigue conventionnelle, relatif aux efforts dynamiques.

La correspondance entre ces phénomènes d'ordre magnétique et mécanique a été établie de la façon suivante; d'abord l'abcisse F qui définit la limite probable de fatigue a été déterminée magnétiquement sur une où deux éprouvettes de chacun des lots. Ensuite la limite de fatigue conventionnelle a été déterminée avec les autres éprouvettes restées vierges au moyen de la méthode classique de Wœhler. Nous avons ainsi pu observer la concordance entre ces deux limites avec l'approximation que permet le degré d'hétérogénéité des éprouvettes d'un même lot (*voir* fig. 5).

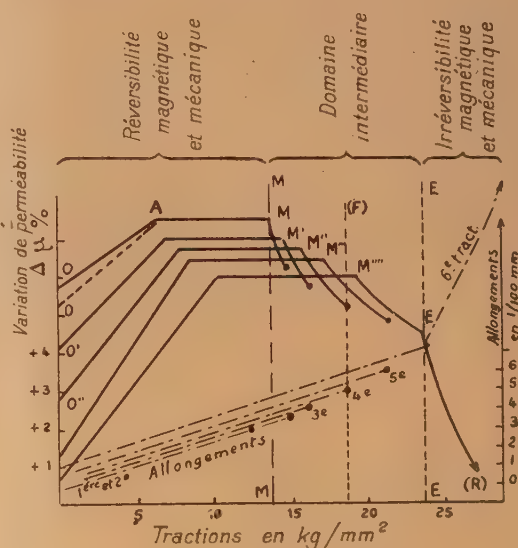


Fig. 6. — Courbes de principe.

Les tractions successives montrent qu'entre M et E des allongements permanents se produisent. Ils peuvent être mis en évidence en traçant un réseau de courbes d'allongement avec des efforts maxima successifs qui croissent entre les abcisses des deux limites M et E. Les courbes effort-déformation

obtenues dans ces conditions sont sensiblement parallèles mais décalées vers des allongements résiduels croissants (*voir* fig. 6).

Ces résultats montrent qu'il semble y avoir un domaine intermédiaire nettement délimité entre l'élasticité physique, supposée rigoureuse, et l'élasticité pratique ou écoulement macroscopique du métal. Ce domaine intermédiaire concernant des allongements résiduels de l'ordre de 10^{-6} à 10^{-4} en valeur relative est positivement délimité par des points paraissant anguleux sur les courbes de variation de l'inductance et de déformation de l'éprouvette.

Malgré la complexité des phénomènes, nous souhaitons, en terminant, que la mise en évidence des discontinuités A et M dans les variations de la perméabilité du métal soumis à un champ magnétique alternatif de fréquence fixe contribuera pour une part à susciter des travaux théoriques qui permettront d'expliquer le comportement magnétique des aciers ordinaires.

Demande de M. Trombe. — Quelles sont les dimensions des éprouvettes utilisées ?

Réponse de M. Langevin. — Les éprouvettes utilisées étaient le plus souvent les éprouvettes standard des machines de fatigue du type Lausenhausen. La longueur de la partie utile de l'éprouvette est d'environ 10 cm. Mais on peut aussi utiliser des éprouvettes plus petites car les résultats obtenus ne dépendent pas des dimensions. On peut même opérer avec des fils de moins de 1 mm de diamètre. Le nombre de spires peut d'ailleurs être quelconque, la seule condition à réaliser est que ce nombre soit suffisant pour éviter de court-circuiter la source de tension de 1000 Hz qui alimente le pont.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] Villari E. — *Poggen. Ann.*, 1868, **126**, 87.

[2] Tomlinson H. — *Phil. Mag.*, 1890, **29**, 394.

[3] Fraichet. — *L'éclairage électrique*, 1903, **36**, 385; *Rev. Métall.*, 1923, **20**, 549; *La technique moderne*, 1925, **17**, 490; 1926, **18**, 461; *Thèse*, Strasbourg, 1932.

[4] Ewing. — *Magnetic induction in iron* (paragraphe 123).

[5] Cazaud R. — *C. R. Acad. Sc.*, 1926, **182**, 467; *R. G. E.*, 1927, **21**, 895.

[6] Richer. — *J. Phys. experim. et théor.*, 1947, **17**, 1094.

[7] Baratta F. et Milone A. — *Nuovo-Cimento*, 1948, **5**, 58.

[8] Lliboutry L. — *C. R. Acad. Sc.*, 1949, **229**, 1307.

[9] Sears. — *Trans. Camb. Phil. Soc.*, 1912, **21**, 49.

[10] Brown W. F. — *Phys. Rev.*, 1949, **75**, 147.

[11] Langevin A., Reimbert M. et Paul F. — *J. de Physique*, 1950, **11**, 596.

EFFETS MAGNÉTIQUES DES TENSIONS DANS LES CHAMPS FAIBLES

Par L. LLIBOUTRY,
Laboratoire d'Électrostatique et Physique du Métal, Grenoble.

Sommaire. — Ce Mémoire a trait aux aciers et autres substances de forte anisotropie magnétocristalline placés dans des champs magnétiques faibles. Les variations d'aimantation se font alors uniquement par le moyen de déplacements de parois et, lorsqu'elles résultent de l'application d'une tension, elles ne satisfont plus à la relation classique $\frac{\partial\lambda}{\partial H} = \frac{\partial J}{\partial\sigma}$.

Brown a eu l'idée d'appliquer à ces variations d'aimantation les lois de Rayleigh (auxquelles Néel a donné une base théorique sérieuse) en considérant les pressions hydrostatiques auxquelles sont soumises les parois de Bloch, ou, ce qui revient au même, des champs magnétiques fictifs équivalents aux tensions. Ce calcul introduit le rapport des rôles joués par les parois à 90° et par celles à 180°, rapport qu'il prend arbitrairement égal à 1. Lliboutry a étendu les calculs de Brown à tous les cas expérimentaux possibles et a introduit de nouveaux facteurs : 1° déviation aux lois de Rayleigh, car pour les champs magnétiques équivalents aux tensions usuelles, ces lois ne sont qu'approchées (la perméabilité est une nouvelle fonction linéaire du champ et le phénomène de reptation des cycles fait son apparition); 2° variation des constantes des lois de Rayleigh avec la tension; 3° traînage magnétique de fluctuation; 4° enfin, variation du rapport des parois à 90 et à 180° suivant l'échantillon, suivant la tension (comme l'ont montré directement des expériences de Bozorth) et suivant l'ordre d'application des différentes variables.

Tous les effets magnétiques des tensions se trouvent ainsi expliqués, bien qu'on ne puisse les prévoir quantitativement avec précision tant qu'on reste dans le domaine d'élasticité. Par contre, des phénomènes complexes et inexpliqués apparaissent lorsqu'on dépasse la limite élastique ou même déjà, comme l'ont montré Langevin, Paul et Reimbert, lorsqu'on dépasse la limite de fatigue.

1. Introduction. — S'il est une formule de thermodynamique dont la validité soit douteuse, c'est bien celle qui relie l'effet sur l'aimantation J d'une tension σ à l'effet inverse, la magnétostriction λ lors de l'application d'un champ magnétique H

$$\left(\frac{\partial J}{\partial\sigma}\right)_H = \left(\frac{\partial\lambda}{\partial H}\right)_\sigma.$$

En effet cette relation ne tient pas compte des phénomènes d'hystérésis. Même dans les études récentes [1], les thermodynamiciens supposent que l'aimantation est une fonction biunivoque du champ; nous verrons plus loin les précautions qu'il faut prendre pour qu'il en soit ainsi (c'est l'aimantation que je qualifierai de « normale » qu'il faut considérer). De plus les variations d'aimantation peuvent provenir de déplacements de parois à 180°, qui n'entraînent aucune variation de la magnétostriction.

L'expérience a montré que cette formule est valable pour le fer dans les champs forts [2], pour le cobalt, le nickel [3] et les ferronickels [4] dans des champs quelconques. Elle a d'ailleurs dans ce cas été améliorée par Palacios et Lozano [5] en tenant compte de la variation de section, mais supposant nulle la magnétostriction en volume (ce qui correspond assez bien à l'expérience)

$$\frac{\partial\lambda}{\partial H} = \frac{\partial J}{\partial\sigma} + \frac{1-2P}{E}J \qquad (P = \text{module de Poisson}).$$

Mais dans le cas du fer et des aciers, et loin de la saturation magnétique, il n'en est plus de même : Nagaoka et Honda ont trouvé [6] que les variations d'aimantation sous l'effet d'une traction sont 15 fois plus grandes que ne le laisse prévoir la magnétostriction (dans des mesures sur trois sortes d'acier nous avons trouvé : dix fois environ).

Dans les premiers cas, en effet, l'énergie magnétoélastique est grande devant l'énergie magnétocristalline. Autrement dit le corps ferromagnétique se comporte sensiblement comme s'il était isotrope, et les variations de son aimantation J proviennent de rotations de l'aimantation spontanée. Dans le cas du fer, par contre, l'aimantation spontanée a des directions sensiblement fixes, et la variation de J provient de déplacements de parois de Bloch. Le nickel est justiciable du premier mécanisme à température ordinaire, mais à basse température son anisotropie augmente et c'est le deuxième processus qui est prépondérant [7].

Dans ce qui suit je ne m'occuperai que du cas où les variations d'aimantation se font par déplacement de parois. La théorie de l'effet des tensions dans ce cas en est à ses débuts. Des explications purement qualitatives ont été formulées par l'école russe Kondorskii [8] et Dekhtiar [9, 10] à Moscou, Chour [11] dans l'Oural, etc. Ces auteurs insistent sur le rôle important que joue le mode de division de l'échantillon en domaines de Weiss. Mais il n'y a que Bozorth, en Amérique, qui ait amorcé l'étude expérimentale de cette texture sous différentes tensions [12].

Un début de théorie quantitative a été proposé par K. H. Stewart, de Cambridge [13], mais le résultat surprenant auquel il parvient pour l'aiman-

tation d'un monocristal n'a pas encore été vérifié expérimentalement.

Pour prédire quantitativement les phénomènes nous devons partir d'une théorie satisfaisante du déplacement des parois. La première en date de ces théories est celle de Becker [14], basée sur l'obstacle que constituent les tensions internes pour les déplacements de parois. En supposant que ces tensions internes sont une fonction sinusoïdale de l'abscisse, d'amplitude σ'_i, Becker trouve comme susceptibilité initiale

$$\chi = \frac{1}{3\pi}\,\frac{J_s^2}{\lambda_{100}\,\sigma'_i}.$$

Et, dans le cas où cette susceptibilité serait due uniquement au déplacement de parois à 90° il s'ensuivrait une relation entre elle et la variation de l'aimantation rémanente sous l'effet d'une tension externe

$$\frac{\mathrm{d}J_r}{\mathrm{d}\sigma} = C\,\frac{\lambda_{100}}{J_s}\,\chi$$

la constante C variant de 0,563 à 0,365 suivant la répartition de la tension entre les différents cristallites. Relation qu'on n'a jamais, à notre connaissance, cherché à vérifier pour les aciers.

Kersten et Néel ont trouvé d'autres causes d'opposition au déplacement des parois : inclusions de cémentite, cavités, fluctuations de concentration. Ce dernier a d'autre part remplacé la fonction sinusoïdale par une ligne brisée soumise aux seules lois du hasard, et est parvenu alors à retrouver les lois de Rayleigh de l'aimantation dans les champs faibles [15]. Nous avons donc aujourd'hui dans la théorie de Néel une base sérieuse de départ.

Il résultait de l'analyse de Becker (*loc. cit.*, p. 145, 148) que les tensions agissent sur les parois de Bloch à la façon d'une pression hydrostatique fictive p, tout comme les champs magnétiques :

$$p = \frac{3}{2}\,\sigma\lambda_{100}[\cos^2(\mathbf{J}_1, \mathbf{H}) - \cos^2(\mathbf{J}_2, \mathbf{H})]$$

($\mathbf{J}_1$, $\mathbf{J}_2$: aimantations spontanées de part et d'autre de la paroi).

Mais ce n'est que tout récemment que W. F. Brown, aux U. S. A., a combiné ce résultat avec les lois de Rayleigh pour préciser l'effet magnétique des tensions [16].

Dans des recherches qui viennent de faire le sujet d'une thèse de Doctorat [17], j'ai développé ce parallélisme entre les effets d'un champ magnétique et ceux d'une tension, en signalant d'abord que les lois de Rayleigh ne rendent qu'incomplètement compte des phénomènes.

II. **Lois expérimentales de l'aimantation dans les champs faibles.** — 1. *Rôle du procédé de désaimantation : accommodation du cycle d'hystérésis.* —

L'aimantation d'un acier sous l'action d'un champ magnétique faible H dépend essentiellement de la façon dont a été opérée la désaimantation. Celle-ci peut avoir été obtenue en portant l'échantillon au-dessus du point de Curie, ou bien à l'aide d'un champ magnétique alternatif décroissant (champ qui peut être longitudinal (c'est-à-dire de même direction que H), transversal, ordinaire, etc. Pour que l'aimantation garde la même valeur absolue lors de commutations répétées du champ H, il faut que la désaimantation ait été faite par un champ magnétique alternatif décroissant longitudinal, sous la même tension et à la même température que l'aimantation qui va suivre, et que ces deux paramètres n'aient pas été momentanément modifiés entre ces deux opérations. J'appellerai une telle désaimantation une désaimantation « normale ».

Lorsqu'il n'en est pas ainsi l'aimantation diminue progressivement lors des 10 à 20 premières commutations. Mais dans tous les cas on obtient la même aimantation limite (aimantation que je qualifierai de « normale »).

Ce phénomène de fixation du cycle d'hystérésis, auquel je réserverai plus particulièrement le nom *d'accommodation*, est incompréhensible dans le schéma simple que Preisach et Néel ont donné des lois de Rayleigh. Il suppose une interaction entre les différents sauts de Barkhausen, voire entre les différents domaines de Weiss, provoquant une modification graduelle de la texture magnétique dans l'échantillon, qui n'atteint que progressivement sa forme la plus stable.

2. *Lois de Rayleigh.* — Ces lois peuvent s'énoncer sous la forme concise suivante, due à W. F. Brown :

1° Un corps désaimanté placé dans un champ magnétique très faible prend une aimantation qui est une fonction quadratique du champ :

$$J = \chi H + RH^2 \qquad (H > 0).$$

2° Une variation ΔH du champ magnétique, de sens inverse à la variation qui l'a immédiatement précédé, entraîne une variation de l'aimantation de même signe que ΔH et de valeur absolue :

$$|\Delta J| = \chi|\Delta H| + \frac{R}{2}|\Delta H|^2.$$

Cette loi n'est valable que tant que le champ reste à l'intérieur de l'intervalle ($-H_m$, $+H_m$), H_m étant la valeur absolue maximum qu'a pris le champ depuis la dernière désaimantation.

Ces lois furent établies par Lord Rayleigh en 1887 pour des champs très faibles, inférieurs au 1/20e du champ coercitif, champs sans grande importance pratique : le champ terrestre omniprésent est à lui seul bien plus fort; des tensions de l'ordre du kilogramme par millimètre carré correspondent (pour les parois à 90°) à des champs de l'ordre du gauss. Voyons donc leur domaine de validité.

1° La première loi de Rayleigh reste valable avec une grande précision pour des champs compris

entre le 1/20e et la moitié du champ coercitif, à condition de prendre des constantes χ et R légèrement différentes. C'est ce que montrent par exemple la figure 1, relative à un acier extradoux de champ coercitif 1,70, ainsi que les courbes données par Montalenti [18].

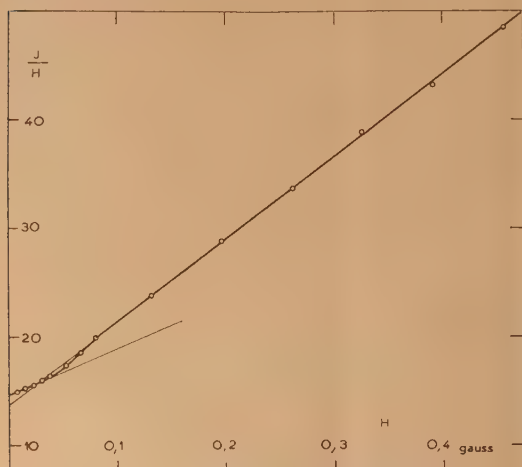


Fig. 1. — Susceptibilité d'un acier extra-doux.

2° La deuxième loi n'est valable que d'une façon approchée. Ainsi, si J_r est l'aimantation rémanente à la suite d'un champ maximum H_m, le rapport $\frac{J_r}{H_m^2}$ est bien constant à 2 ou 3 pour 100 près, mais vaut 10 à 20 pour 100 de moins que sa valeur théorique $\frac{R}{2}$. Le désaccord doit pouvoir s'expliquer par le traînage magnétique, dont l'effet équivaut à augmenter H_m d'une part, et qui diminue J_r d'autre part.

De plus si l'on redonne au champ la valeur H_m, l'aimantation ne reprend pas l'ancienne valeur J_m, mais une valeur supérieure. Étendons-nous un peu sur ce fait.

3. *La « reptation » des cycles d'hystérésis.* — Si l'on fait osciller le champ entre les valeurs H et $H+h$ (H et h étant tous deux positifs et faibles), l'aimantation croît lors du premier cycle de la valeur « classique » $j_0 = 2Rh\left(H+\frac{h}{4}\right)$, puis, lors des cycles suivants, de petites quantités supplémentaires j_1, j_2, ..., j_n, de plus en plus faibles. J'appellerai cela la *reptation* du cycle d'hystérésis. Reptation et accommodation des cycles ne sont que deux aspects d'un même phénomène : dans les deux cas les variations d'aimantation, au lieu d'être constantes, décroissent graduellement.

Mes mesures, faites au fluxmètre sur un circuit magnétique fermé, se prêtaient mal à l'étude du phénomène au delà de 20 ou 40 cycles. Heureusement pour ces 40 premiers cycles la variation d'aimantation à la suite de $n+1$ cycles suit remarquablement bien une loi empirique établie par Ascoli [19] pour l'action de chocs successifs sur l'aimantation rémanente :

$$j_1+j_2+\ldots+j_n = \frac{B}{1+Kn^{-0,9}} \qquad (K \approx 2)$$

et nous pouvons admettre que cette loi nous renseigne sur l'effet de quelques milliers de cycles.

J'ai ainsi trouvé que dans les champs faibles B est proportionnel à hj_0. La reptation est donc négligeable dans les champs très faibles auxquels se bornait Lord Rayleigh.

4. *Le traînage magnétique.* — Le traînage magnétique limite la validité des lois de Rayleigh, d'autant plus que les champs sont plus faibles.

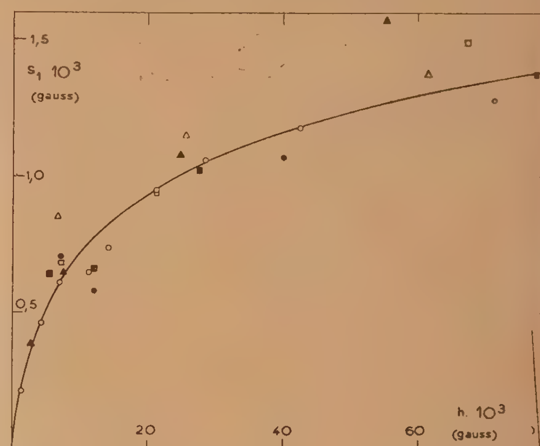


Fig. 2. — Traînage s décelé à l'aide d'un petit champ h (○△□), ou à l'aide d'un léger choc qui provoque une même variation irréversible d'aimantation que h (●▲■).
●: $H = 0,70$ (rémanence). △▲: $H = 3,15$ (rémanence).
□■ : $H = 0,70$ (remière aimantation).

J'ai décelé facilement ce traînage en donnant au champ magnétique, un temps t après son établissement, un léger accroissement h (20). L'expérience montre que, si h est positif, la variation correspondante j de l'aimantation, mesurée à l'aide d'un galvanomètre suramorti est une fonction décroissante de t, tandis que, si h est négatif, j est indépendant de t. On calcule la quantité :

$$s = -\frac{1}{2RH}\frac{dj}{d(\log t)}$$

au voisinage de $t = 1$ mn par exemple. (On peut aussi opérer à partir de l'aimantation rémanente, en appliquant un très petit champ négatif — h. Le facteur $2RH$ doit alors être remplacé par RH).

Cette quantité tend, lorsque h est assez grand, mais encore petit devant H, vers la constante S de la théorie de Néel du traînage (21). J'ai ainsi

trouvé $S = 1{,}4$ milligauss pour un acier mi-dur ($H_c = 5{,}3$, $\chi = 7{,}7$; $R = 53$, *fig.* 2) et $S = 0{,}9$ milligauss pour un acier extra-doux ($H_c = 1{,}70$; $\chi = 13{,}6$; $R = 76{,}5$).

L'étude de la façon dont s tend vers S est intéressante. La constante du traînage est une fonction de v, soit $S'(v)$. Si $C(v)\,dv$ est le volume total des discontinuités de volume individuel compris entre v et $v + dv$, la théorie de Néel conduit à

$$s(h) = \int_0^\infty \frac{S'(v)\,C(v)\,dv}{1 + \frac{t}{t'}\exp\left[-\frac{h}{S'(v)}\right]}$$

(t' = durée de déplacement du cadre du galvanomètre). Si nous admettons avec Néel, à la température ambiante ordinaire :

$$S'(v) = 6{,}5.10^{-8}\,v^{-\frac{1}{2}}$$

l'étude de la distribution des discontinuités de Barkhausen dans l'échelle des volumes se ramène à la résolution de l'équation intégrale ci-dessus. Les résultats semblent s'accorder avec ceux obtenus directement par Bush et Tebble [22].

III. **Effet de tensions, dans le domaine d'élasticité.** — 1. *Aimantation normale sous différentes tensions.* — L'aimantation normale définie plus haut est celle que mesurent tous les expérimentateurs qui placent leur éprouvette dans un champ alternatif et observent à l'oscillographe le cycle d'hystérésis pour différentes tensions. C'est là un procédé utilisé pour la mesure à distance de fortes pressions [23, 24].

Pour le fer et les aciers la susceptibilité initiale χ et la constante de Rayleigh R augmentent lors d'une traction, diminuent lors d'une compression; l'aimantation normale est la seule parmi les aimantations que nous allons distinguer qui soit une fonction continue de la tension lorsque celle-ci change de signe. Comme le montre la figure 3, R varie grosso modo comme le cube de χ. Cela peut se déduire de la formule thermodynamique du début et d'une expression de la magnétostriction donnée par Akulov et Kondorsky [3], mais, comme les variations de R et χ sont dix fois plus fortes que prévu c'est là une pure coïncidence.

2. *Extension des lois de Rayleigh au cas de tensions.* — Si l'on part de l'état de désaimantation normale sous une tension nulle, l'application d'un champ H et d'une tension σ conduit à des résultats très différents suivant l'ordre dans lequel on effectue ces deux opérations. Avec Bozorth [25] je désignerai les deux aimantations ainsi obtenues par aimantation $H\sigma$ (si l'on applique d'abord le champ) et σH (si l'on applique d'abord la tension).

Aimantation $H\sigma$ et aimantation σH sont toutes deux des fonctions quadratiques de H, si bien que nous pouvons parler de variations de la susceptibilité initiale χ et de la constante de Rayleigh R. R subit des variations de même signe et de même ordre de

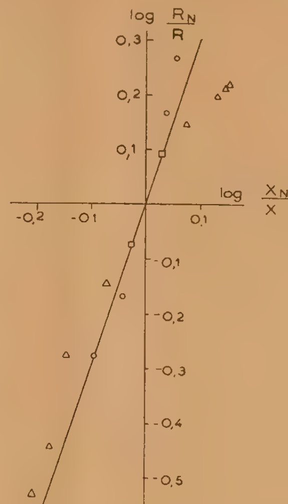


Fig. 3. — Relation entre les coefficients de Rayleigh normaux
○ : acier mi-dur non traité ($H_c = 5{,}3$. $\chi = 7{,}7$. $R = 53$)
△ : acier doux recuit ($H_c = 2{,}2$. $\chi = 27{,}5$. $R = 40$)
□ : acier extra-doux spécial ($H_c = 1{,}70$. $\chi = 13{,}6$. $R = 76{,}5$).

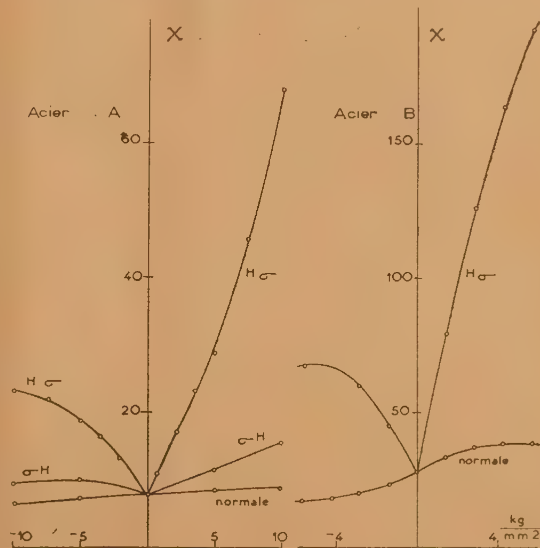


Fig. 4. — Susceptibilités initiales en fonction de la tension.

grandeur que dans le cas de l'aimantation normale. χ par contre est fortement augmenté aussi bien par une traction comme par une compression, comme le montrent les courbes de la figure 4, mais l'effet est très dissymétrique, une traction ayant beaucoup plus d'effet qu'une compression.

Pour appliquer ici les lois de Rayleigh, W. F. Brown partage les parois de Bloch en trois catégories A, B, C, correspondant à des constantes de Rayleigh R_A, R_B, R_C ($R_A + R_B + R_C = R$), sur lesquelles la tension agirait respectivement comme des champs W, O, $-W$, avec

$$W = 0{,}844\,\frac{\lambda_{100}}{J_s}\,\sigma.$$

Les parois B sont des parois à 180°, les parois A et C des parois à 90°.

Par raison de symétrie $R_A = R_C = \frac{R_{90}}{2}$.

J'ai étendu le calcul de Brown à différents types d'aimantation, et au cas où W est assez grand pour que la restriction faite dans l'énoncé de la deuxième loi de Rayleigh joue un rôle. Cela conduit à des expressions différentes suivant les valeurs du rapport $\frac{\sigma}{H}$ et, pour $\left(\frac{J}{H}, H\right)$, à deux droites raccordées par une courbe.

Le calcul simplifié que je fais ne me donne que ces deux droites asymptotes.

Dans le tableau ci-dessous J_0 désigne l'aimantation normale sous tension nulle, J_N l'aimantation normale sous la tension σ, $J_{x,y,z}$ l'aimantation à la suite des opérations x, y, z successives. Enfin :

$$w = 0{,}392\,\frac{\text{gauss}}{\text{kg : mm}^2},\qquad w' = 0{,}095\left(\frac{\text{gauss}}{\text{kg : mm}^2}\right).$$

$w\,|\sigma|$.	[illegible]	$\frac{H}{4}$ $\frac{H}{2}$ H.
$J_{\sigma,\sigma=0,H} - J_0 \ldots$	0	$R_{90}\left(w\,|\sigma|\,H - \frac{1}{2}H^2\right)$
$J_{\sigma,H} - J_N \ldots\ldots$	$R_{90}\,8\,w'\sigma^2$	$R_{90}\left(2\,w\,|\sigma|\,H - \frac{1}{4}H^2\right)$
$J_{\sigma,H,\sigma=0} - J_0 \ldots$	$R_{90}(2\,w\,|\sigma|\,H + 2\,w'\sigma^2)$	$R_{90}\left(3\,w\,|\sigma|\,H - \frac{1}{4}H^2\right)$
$J_{H,\sigma} - J_N \ldots\ldots$ / $J_{H,\sigma,\sigma=0} - J_0 \ldots$	$R_{90}(2\,w\,|\sigma|\,H + 2\,w'\sigma^2)$	$R_{90}(w\,|\sigma|\,H$ [illegible] $H^2)$

D'après ces formules une traction et une compression de même intensité devraient avoir même effet sur l'aimantation, ce qui est contraire à l'expérience. On rend compte de la dissymétrie observée en prenant pour R_{90} la valeur relative à l'aimantation normale sous la tension envisagée, et non la valeur relative à l'aimantation ordinaire comme le fait Brown.

Pour prévoir l'effet magnétique d'une tension à partir des valeurs normales de l'aimantation, il suffirait donc de connaître le rapport $\frac{R_{90}}{R}$. Brown l'admet, faute d'une connaissance plus précise, égal à 0,5, ce qui est conforme aux quelques expériences qu'il a faites. Malheureusement il s'agit là d'une pure coïncidence. La figure 5 montre, dans le cas de l'acier mi-dur ($H_c = 5{,}3$; $\chi_0 = 7{,}7$; $R_0 = 53$), les valeurs de $\frac{R_{90}}{R}$ que l'on déduit du coefficient

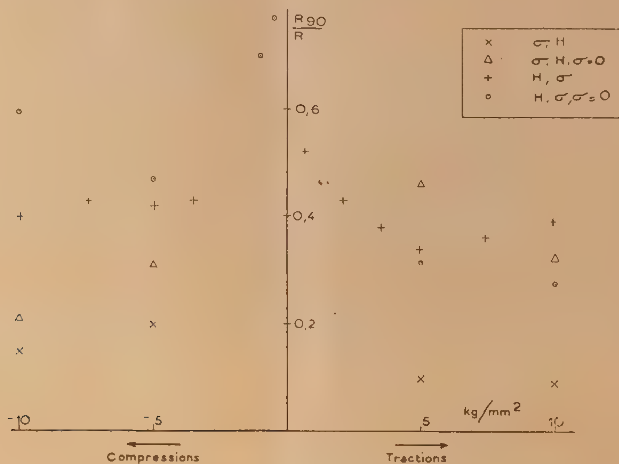


Fig. 5. — Valeurs de $\frac{R_{90}}{R}$ pour un acier mi-dur ($H_c = 5{,}3$).

de H, pour différentes tensions et pour différents types d'aimantation. Pour de fortes tensions $\frac{R_{90}}{R}$ est nettement inférieur à 0,5, et pour de très faibles tensions nettement supérieur. Cela est conforme à une expérience de Bozorth qui montre la disparition de parois à 90° lors d'une tension [12].

Mais les résultats sont assez incohérents. En particulier $\frac{R_{90}}{R}$ déduit de l'aimantation σH est environ trois fois plus faible que $\frac{R_{90}}{R}$ déduit de l'aimantation $H\sigma$. La présence d'un champ empêche-t-elle la disparition de parois à 90° par application d'une

tension ? Les résultats sont plus concordants pour un acier extra-doux et donnent $\frac{R_{90}}{R} = 0{,}2$.

Les désaccords entre la théorie et l'expérience sont plus graves encore si l'on considère la variation du terme en H^2 dans l'aimantation : cette variation, qui devrait être dans tous les cas négative, est presque toujours positive. Cette fois-ci le désaccord doit surtout provenir des écarts aux lois de Rayleigh : accommodation et reptation des cycles d'hystérésis introduisent peut-être des termes en σH^2.

A la suite de cette étude on ne peut donc pas répondre à la question suivante : l'effet magnétique des tensions se laisse-t-il expliquer par le seul jeu des lois de Rayleigh et des champs magnétiques équivalents aux tensions W ? Il se peut qu'un autre mécanisme joue aussi un rôle, mais seules des expériences sur un monocristal et si possible une seule paroi de Bloch nous permettraient d'y répondre.

3. *Reptation des cycles dans le cas de tensions.* — On sait depuis longtemps (*cf.* les remarquables observations d'Ewing [26]) que si, dans un champ faible constant, on applique et on supprime de nombreuses fois une tension donnée, aux variations cycliques de l'aimantation se superpose une augmentation continue et irréversible. Il y a, dirons-nous avec Bouasse, *reptation* du cycle d'hystérésis (J, σ). Mais je ne crois pas que l'on ait encore fait observer qu'il en était de même lorsque la tension σ était remplacée par un champ magnétique supplémentaire h, ce qui fortifie l'analogie entre l'action d'une tension et l'action d'un champ magnétique.

Dans ces deux cas, ainsi que lorsque la deuxième variable est un champ magnétique transversal [17] ou bien la température [27], la reptation doit être due à une réorganisation progressive de la texture magnétique de l'échantillon.

On peut signaler ici l'action analogue qu'ont des chocs identiques successifs donnés à l'échantillon [19, 28]. Mais dans ce cas intervient une autre cause : l'élimination progressive de l'effet inhibiteur des courants induits. Un grand nombre de chocs permet à l'aimantation d'atteindre la valeur correspondant aux phénomènes lents, ce qu'un seul choc ne parvient qu'incomplètement à réaliser [17].

Enfin dans tous les cas le traînage doit jouer un rôle, mais il est minime.

4. *Influence du traînage magnétique.* — Le rôle du traînage n'est plus négligeable dans le cas de très faibles tensions, telles celles que développe un très léger choc. On trouve alors que la petite augmentation d'aimantation dépend beacuoup du temps qui s'est écoulé entre l'application du champ (ou sa suppression, si l'on opère à la rémanence), et le choc [29]. C'est une fonction décroissante de ce temps t, et nous pouvons facilement mesurer, comme lors de l'application d'un petit champ supplémentaire h, la quantité :

$$S = -\frac{1}{2RH}\frac{\mathrm{d}j}{\mathrm{d}(\log t)} \quad \left(\text{ou} - \frac{1}{RH}\frac{\mathrm{d}j}{\mathrm{d}\log t}\ \text{à la rémanence}\right)$$

Cette quantité, pour différentes vitesses d'impact, a été portée sur la figure 2. J'ai porté en abscisse le très petit champ magnétique h qui provoquerait une variation irréversible d'aimantation $2\,RHh$ (ou RHh à la rémanence) égale à celle causée par le choc.

Les points expérimentaux relatifs à un choc et ceux relatifs à une petite variation du champ magnétique se placent sur une même courbe. En particulier quand l'intensité du choc augmente, s tend vers la constante de Néel relative au traînage S.

Ce résultat est inattendu. En effet le choc provoque des compressions et des dilatations qui n'agissent, dans la théorie de Brown, que sur les parois à 90°. Par contre un petit champ magnétique agit à la fois sur les parois à 90° et sur celles à 180°. Il faut donc admettre que *les parois à 180° sont aussi un peu déplacées par une tension.*

IV. **Effet de tensions, hors du domaine d'élasticité.** — Dans les phénomènes vus jusqu'à présent tensions et champs magnétiques avaient qualitativement les mêmes effets. Cette analogie cesse lorsqu'on dépasse la limite élastique.

1. *Action d'une déformation plastique, à température constante.* — L'effet magnétique d'une déformation plastique sur un échantillon placé dans un champ constant a été étudié par Bozorth [25] dans le cas de corps à forte magnétostriction : nickel et alliages fer-nickel. Si la magnétostriction est positive, l'aimantation, qui croissait avec la tension, décroît très rapidement lorsqu'on dépasse la limite élastique. Si la magnétostriction est négative, la limite élastique passe inaperçue, mais on la décèle très bien en étudiant l'aimantation après détraction : il y a une décroissance très brusque lorsque la limite élastique a été dépassée. Bien que Bozorth ne le dise pas, je crois qu'il ne s'agit plus ici de l'aimantation $H\sigma$ mais de l'aimantation normale; il faut provoquer d'abord l'accommodation du cycle (J, H) par des commutations répétées du champ H, sans quoi la suppression de la traction provoque dans tous les cas un accroissement irréversible de l'aimantation.

C'est évidemment l'aimantation normale qu'il convient d'étudier en premier lieu, car c'est celle dont l'interprétation est la plus simple. Il suffit pour cela d'opérer dans un champ alternatif comme le faisait Förster avec son « ferrographe » [30]. Tant qu'on ne dépasse pas la limite élastique, en supprimant la tension l'aimantation normale reprend sa valeur initiale. Mais il n'en est plus de même lorsqu'on l'a dépassée.

Tout cela reste valable dans le cas des corps à faible magnétostriction, fer et aciers, où l'aiman-

tation spontanée reste orientée suivant les axes du réseau cristallin. Mais les choses ont été étudiées plus en détail. Langevin, Paul et Reimbert [31] ont montré que la chute brutale de perméabilité a lieu pour la limite de fatigue et non pour la limite d'élasticité considérée en résistance des matériaux.

Avec un fil de fer doux on peut facilement obtenir, juste avant la rupture, un lent fluage à charge constante. Baratta et Milone [32] ont observé alors, à champ constant, succédant à la diminution classique de la susceptibilité, une augmentation brusque et importante qui précède immédiatement la rupture.

Tous ces phénomènes restent à peu près inexpliqués. On a une combinaison de plusieurs effets : déplacements de parois de Bloch, relâchement des tensions internes, orientation des cristallites, déformation plastique du réseau cristallin, dont les influences doivent devenir successivement prépondérantes. D'après Rathenau et Snœk [33] cela ne peut rendre compte de toute l'anisotropie magnétique que présentent des ferronickels laminés à froid et recristallisés à haute température. Il faudrait faire corrélativement une étude métallographique de l'échantillon, et d'abord opérer sur des monocristaux.

2. *Traitement thermomécanique.* — D'après Chour et Khokhlov [34], un refroidissement à partir d'une température supérieure au point de Curie sous compression (si la magnétostriction est négative) ou traction (si la magnétostriction est positive) améliore la perméabilité au même titre qu'un traitement thermomagnétique. Il faut des corps à forte magnétostriction. Le résultat dépend essentiellement, comme la déformation plastique, de la température maxima atteinte sous tension. Il existe une tension optima, au delà de laquelle la perméabilité diminue.

D'après les auteurs cette amélioration de la perméabilité longitudinale est corrélative de l'apparition d'une texture, c'est-à-dire d'une orientation préférentielle des cristallites. Quant à la diminution de la perméabilité ultérieure, elle proviendrait de déformations plastiques du réseau cristallin.

Par suite de l'inconvénient que constitue la déformation plastique corrélative, ce traitement thermomécanique n'a pas reçu d'applications industrielles.

Remarque de M. Becker. — Je voudrais rappeler les mesures de Köster sur l'amortissement des oscillations élastiques dans les barreaux d'acier et l'interprétation qu'en a données Kornetzki au moyen des « cycles de Rayleigh élastiques ».

Remarque de M. Langevin. — Je désire seulement indiquer à M. Lliboutry que j'ai rencontré des aciers qui donnaient, pour la variation d'aimantation en fonction de l'effort σ, une sensibilité plus grande en compression qu'en traction alors que d'autres aciers donnent lieu, comme il l'a indiqué, au phénomène inverse.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] Guggenheim E. A. — *Proc. Roy. Soc.*, 1936, A, **155**, 49.
[2] Webster W. L. — *Proc. Roy. Soc.*, 1925, A, **109**, 581.
[3] Akulov N., Helfenbein A. et Byczkov N. — *Z. Physik*, 1932, **78**, 808.
[4] Auwers O. von. — *Physik. Z.*, 1944, **45**, 192.
[5] Palacios J. et Lozano L. — *An. fis. quim. Madrid*, 1944, **40**, 629.
[6] Nagaoka H. et Honda K. — *Phil. Mag.*, 1898, V, **46**, 261.
[7] Grabovskii M. A. — *Bull. Ac. Sc., U. R. S. S.*, 1947, **11**, 553.
[8] Kondorskii E. — *C. R. Acad. Sc. U. R. S. S.*, 1938, **20**, 117.
[9] Dekhtiar M. V. — *Techn. physics U. R. S. S.*, 1938, **5**, 676; *J. of Physics U. R. S. S.*, 1939, **1**, 159.
[10] Dekhtiar M. V. et Raïskaïa G. M. — *J. Phys. th. exp. U. R. S. S.*, 1947, **17**, 911.
[11] Chour Ia. S. (Shur). — *Bull. Acad. Sc. U. R. S. S.*, 1947, **11**, 640.
[12] Bozorth R. M. — *Physica*, 1949, **15**, 207.
[13] Stewart K. H. — *Physica*, 1949, **15**, 235.
[14] Becker R. et Döring W. — Ferromagnetismus, Julius Springer, 1940.
[15] Néel L. — *Cahiers de Physique*, 1942, **12**, 2; 1943, **13**, 18.
[16] Brown W. F. — *Phys. Rev.*, 1949, **75**, 147.
[17] Lliboutry L. — *Thèse*, Grenoble, 1950; *Ann. Phys.*, (Sous presse).
[18] Montalenti G. — *Nuovo Cim.*, 1948, **5**, 154.
[19] Ascoli M. — *Nuovo Cim.*, 1902, **3**, 6.
[20] Lliboutry L. — *C. R. Acad. Sc.*, 1950, **230**, 1042.
[21] Néel L. — *Ann. Géophys.*, 1949, **5**, 99.
[22] Bush H. D. et Tebble R. S. — *Proc. Phys. Soc.*, 1948, **60**, 370.
[23] Merz L. — *Arch. Techn. Mess.*, 1937, V, 132-15.
[24] Lamberger E. H. et Langer B. F. — *Petrol. Eng.*, 1942, **13**, 64.
[25] Bozorth R. M. — *Bell lab. rec.*, 1946, **24**, 116.
[26] Ewing J. A. — *Phil. Trans.*, 1885, **176**, 523.
[27] Chour (Shur) Ia. S. et Drojjina V. I. — *C. R. Acad. Sc. U. R. S. S.*, 1947, **56**, 39.
[28] Lange H. et Fink K. — *Jahrb. deut. Luftfahrfor.*, 1943.
[29] Lliboutry L. — *C. R. Acad. Sc.*, 1950, **230**, 1586.
[30] Förster F. — *Z. Metall.*, 1940, **32**, 184.
[31] Langevin A., Paul E. et Reimbert M. — *C. R. Acad. Sc.*, 1950, **230**, 715.
[32] Baratta F. et Milone A. — *Nuovo Cim.*, 1948, **5**, 58.
[33] Rathenau G. W. et Snoek J. L. — *Physica*, 1941, **8**, 555.
[34] Chour (Shur) Ia. S. et Khokhlov A. S. — *C. R. Acad. Sc. U. R. S. S.*, 1946, **53**, 39.

PROPRIÉTÉS MAGNÉTIQUES DU SESQUIOXYDE DE FER $Fe_2O_3\alpha$

Par Charles GUILLAUD.

Sommaire. — On donne différents résultats de mesures magnétiques effectuées sur $Fe_2O_3\alpha$ très pur. On a spécialement étudié la variation de l'aimantation avec la température et le champ et l'on signale une anomalie de la susceptibilité à basse température. Au-dessous de ce point, $Fe_2O_3\alpha$ est paramagnétique. On donne également la température de Curie et la susceptibilité au-dessus de cette température.

Des études importantes ont déjà paru à ce sujet, en particulier celles de MM. Chaudron [1], Chevallier [2], Néel [3]; nous les avons étendues dans le but de préciser les propriétés de cet oxyde.

Observations générales. — Il est capital, pour pouvoir interpréter correctement les résultats des mesures, de préparer $Fe_2O_3\,\alpha$ d'une façon rigoureuse; les impuretés ferromagnétiques, même en quantité minime, masquent les propriétés propres au sesquioxyde.

Ces impuretés sont nombreuses et expliquent les divergences que l'on relève dans les résultats publiés jusqu'ici sur le ferromagnétisme de $Fe_2O_3\,\alpha$.

Signalons tout d'abord $Fe_2O_3\,\gamma$ (cubique, ferromagnétique fort) que l'on fait disparaître entièrement par chauffage dans l'oxygène.

Une autre impureté importante consiste en la présence de fer ferreux, qui dépend de la nature et des conditions de préparation de l'oxyde. C'est ainsi, par exemple, que si l'on prépare le sesquioxyde à partir du nitrate, il y a formation de fer ferreux dès la température de 600° C, alors qu'avec un oxalate calciné à l'air, la décomposition ne débute qu'au-dessus de 1000° C. Il n'y a pas de règle générale à donner au sujet de ces préparations, ce ne sont que des problèmes particuliers à résoudre. (Nous avons mis au point une méthode d'analyse permettant de mettre en évidence de façon certaine 0,05 pour 100 de FeO).

Enfin le nickel, le cobalt, le manganèse, le magnésium, etc. donnent des ferrites qui sont autant d'impuretés ferromagnétiques.

Toutes ces impuretés sont nettement caractérisées sur le tracé de la courbe aimantation-température grâce aux points de Curie.

Préparation. — M. A. Michel nous a fourni des échantillons obtenus à partir de cristallisations fractionnées d'alun de fer. Nous avons nous-même préparé des oxydes en utilisant un fer très pur (99,99 pour 100) de notre laboratoire.

Ces préparations effectuées dans deux laboratoires différents ont donné des résultats analogues, elles ne contenaient pas d'impureté ferromagnétique décelable.

Résultats.

A. **Point de Curie.** — Il est réversible et s'étage suivant le mode de préparation de l'oxyde, entre 674 et 688° C, avec une densité plus importante à 680° C. Il semble illusoire de préciser le point de Curie à mieux que ± 5° près.

Nous n'avons relevé sur les courbes aimantation-température aucune singularité.

B. **Étude de la susceptibilité magnétique** [4]. — Il est nécessaire, pour des corps dont le moment magnétique par gramme est de l'ordre de 0,5 C.G.S., de faire des mesures à champ élevé et avec un dispositif sensible. Celles-ci ont été faites dans le grand électro-aimant de Bellevue, qui satisfait à ces conditions.

Pour un même échantillon, nous avons mesuré la susceptibilité magnétique pour des valeurs du champ comprises entre 5 000 et 33 000 Oe et pour des températures variant entre — 196° C et + 25° C.

1. *Aimantation à température variable et à champ constant.* — (poudre passant au tamis 200) (*fig.* 1). Toutes les courbes de tous les échantillons présentent les mêmes caractéristiques. Entre + 25° C et — 30° C, l'aimantation augmente légèrement,

puis elle diminue rapidement entre — 30° C et —80°C, au-dessous de — 80° C, l'aimantation reste constante.

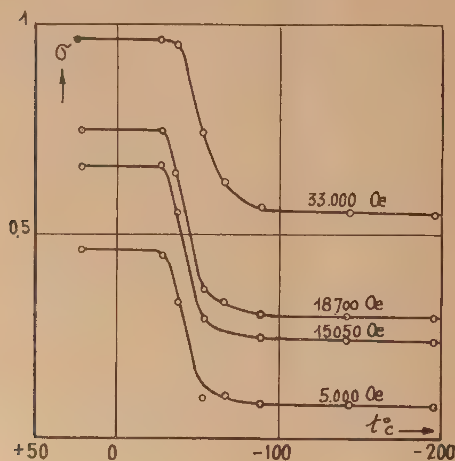


Fig. 1.

2. *Aimantation à température constante et à champ variable.* — La figure 2 traduit nos résultats. A

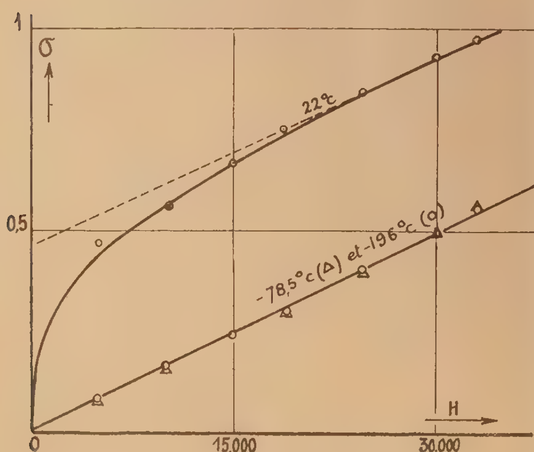


Fig. 2.

température ordinaire, on pourrait envisager que l'oxyde possède un paramagnétisme superposé au ferromagnétisme, ou qu'il est ferromagnétique pur non saturé. On n'atteint pas un champ assez intense pour trancher nettement cette question. Toutefois, il est vraisemblable qu'il s'agit d'un paramagnétisme superposé, de susceptibilité

$$\chi = 16,6.10^{-6},$$

la valeur de l'aimantation ferromagnétique étant

$$\sigma_f = 0,43.$$

Vu l'importance que nous attachons à cette question, nous nous proposons de continuer cette étude pour des champs plus intenses et de l'étendre à plusieurs antiferromagnétiques.

La température de — 78° C est à la limite de la zone de transition. Au-dessous de cette température, seul subsiste un paramagnétisme indépendant de la température, de susceptibilité

$$\chi = 16.6.10^{-6}.$$

Remarquons également que la transformation s'effectue à une température d'autant plus basse que le champ est plus élevé.

C. **Paramagnétisme au-dessus du point de Curie** [5]. — Les mesures effectuées sur deux de nos échantillons très purs sont concordantes à partir de 830° C. Le tableau ci-dessous donne,

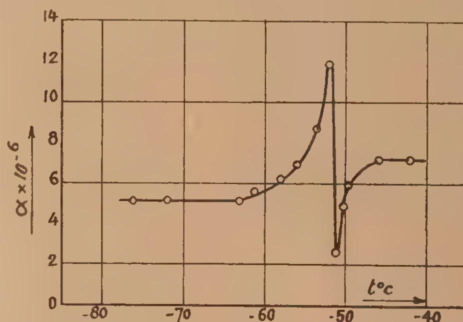


Fig. 3.

pour l'un des échantillons, les valeurs de la susceptibilité par gramme (χ) et par demi-molécule-gramme de Fe_2O_3 (χ_M), ces dernières corrigées du diamagnétisme des atomes de Fe et O.

t (°C).	$\chi.10^6$.	$\chi_M.10$.
760,0	22,44	1804
814,4	20,68	1663
874,9	20,41	1642
974,6	19,95	1605
1042,0	19,56	1574

Il subsiste, après correction, une légère courbure de $\frac{1}{\chi}$ en fonction de t, que ne peut justifier le diamagnétisme.

En admettant que la variation est rectiligne au-dessus de 874° C, on arriverait à une constante de Curie $C = 6,4$ et à la relation :

$$\chi = \frac{0,078}{t + 2940}.$$

D. **Étude de l'anomalie de basse température.** — 1. *Chaleur spécifique.* — Nous n'avons pas relevé jusqu'à présent une chaleur latente, mais une anomalie de seconde espèce n'est pas exclue.

2. *Résistivité* (ρ). — Les courbes $\text{Log}\,\rho = f\left(\frac{1}{T}\right)$ accusent une discontinuité au voisinage de la température de l'anomalie. Nous poursuivons l'étude pour préciser les résultats.

3. *Coefficient de dilatation* [6]. — La figure 3 représente la variation du coefficient de dilatation en fonction de la température. L'influence de l'anomalie est manifeste.

4. *Structure cristalline.* — L'étude de l'anomalie éventuelle aux rayons X est en cours.

E. **Conclusion.** — Nous avons par ces travaux précisé les propriétés magnétiques du sesquioxyde de fer Fe_2O_3 α *caractéristiques d'un oxyde très pur*. Les résultats que nous avons obtenus diffèrent sensiblement de ceux publiés jusqu'ici; nous avons de plus mis en évidence une transformation à basse température qui n'avait pas encore été signalée, transformation de la plus haute importance pour la compréhension du ferromagnétisme.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] Chaudron G. et Forestier H. — *C. R. Acad. Sc.*, 1924, **179**, 763.

[2] Chevallier R. et Mathieu S. — *Ann. Phys.*, 1943, **18**, 258.

[3] Néel L. — *Ann. Phys.*, 1949, **4**, 249

[4] Guillaud, Tsaï, Roux Mme et Bizette. — Résultats non encore publiés.

[5] Serres A. — Résultats non encore publiés.

[6] Vautier et Guilaud. — Résultats non encore publiés

LES ROTATIONS DANS L'AIMANTATION (AIMANTATION INITIALE, CHAMP COERCITIF)

Par CHARLES GUILLAUD.

Sommaire. — On a déterminé théoriquement, pour divers cas particuliers, les valeurs de a (aimantation initiale) et de H_c (champ coercitif) correspondant à des rotations des moments magnétiques élémentaires contre l'énergie magnétocristalline et l'énergie de tension, sous l'influence d'un champ extérieur.

On compare ces résultats avec des valeurs expérimentales obtenues sur MnBi, Mn_2Sb, le cobalt et les ferrites de cobalt à grand champ coercitif, ce qui permet de retenir la rotation comme mécanisme d'aimantation.

Nous nous sommes proposé d'étudier le rôle des rotations des porteurs de moments dans l'interprétation des phénomènes magnétiques en utilisant les résultats de nos travaux.

La distribution des porteurs en domaines élémentaires, si elle ouvre la voie à un processus de déplacement de parois — encore imparfaitement connu — ne change pas la validité du raisonnement dans le cas des rotations. En effet, utilisant les principes généraux d'équilibre, il n'est pas nécessaire de faire des hypothèses sur la forme et la dimension des domaines.

Les rotations. — La position du vecteur aimantation s'obtient en écrivant que l'énergie totale possède un minimum stable.

L'énergie totale se compose des énergies : de champ F_H, magnétocristalline F_k et magnétoélastique F_σ.

Nous distinguerons quatre cas pour lesquels la rotation intervient, sans que le déplacement de paroi ait une action sensible :

1° La position du champ par rapport à l'aimantation est telle qu'aucun des domaines n'occupe une place privilégiée. C'est le cas de l'aimantation initiale d'un monocristal uniaxe, le champ **H** étant perpendiculaire à l'axe;

2° Les parois ne peuvent se déplacer, en raison de l'hétérogénéité du matériau. C'est le cas, dans certaines conditions, d'une substance polycristalline riche en inclusions.

3° L'état physique du matériau est tel qu'il n'existe plus de parois. C'est le cas de grains dont les dimensions sont inférieures aux dimensions d'un domaine élémentaire.

4° L'approche vers la saturation lorsque le vecteur aimantation a la direction de facile aimantation.

Pour abréger le texte, nous ne donnerons que les résultats de nos calculs.

I. AIMANTATION INITIALE.

A. Relations déduites de considérations théoriques.

1. Absence de tensions internes.

a. Cas d'un cristal unique uniaxe, le champ étant perpendiculaire à l'axe :

On trouve pour la susceptibilité initiale :

$$a = \frac{J_s^2}{2K_1}. \qquad (1)$$

b. Cas d'un cristal unique polyaxe (fer). — On trouve comme pour un cristal uniaxe :

$$a = \frac{J_s^2}{2K_1}.$$

c. Cas d'un polycristal cubique (fer) [4].

$$a = \frac{J_s^2}{3K_1}. \qquad (2)$$

2. Il existe des tensions internes se superposant a l'énergie magnétocristalline [3]. — Le calcul conduit au résultat suivant :

$$a = J_s^2\left[\frac{\cos^2\varphi\cos\theta}{\left\{\begin{array}{l}2K_1(\cos^2\theta-\sin^2\theta)\\ \quad+4K_2\sin^3\theta(3-4\sin^2\theta)\\ \quad+3\lambda\sigma\cos 2(\theta'-\theta)\end{array}\right\}} - \frac{\sin\varphi\sin\theta}{3\lambda\sigma\cos(\theta-\theta)\sin\theta'}\right], \qquad (3)$$

où θ et φ sont les paramètres de **J**

$\vec{\sigma}$ = valeur moyenne des tensions internes;

θ' = angle de $\vec{\sigma}$ avec l'axe facile.

Application de cette formule à divers cas particuliers.

a. Absence de tensions internes : on retrouve

$$a = \frac{J_s^2}{2K_1}.$$

b. Absence d'énergie magnétocristalline [5].

$$a = \frac{2}{9}\frac{J_s^2}{\lambda\sigma}. \tag{4}$$

c. Aimantation d'un cristal uniaxe, le champ H étant perpendiculaire à l'axe : on a en faisant la moyenne

$$a = \frac{J_s^2}{2K_1}\left(1 - \frac{\lambda\sigma}{4K_1}\right). \tag{5}$$

d. Aimantation d'un cristal uniaxe, le champ H étant parallèle à l'axe

$$a = \frac{3}{80}J_s^2\frac{(\lambda\sigma)^2}{K_1^3}. \tag{6}$$

Cette susceptibilité s'observerait dans le cas où les tensions internes ne seraient pas assez fortes pour bloquer les déplacements de parois.

B. Résultats expérimentaux.

1. Aimantation initiale d'un monocristal du composé défini Mn_2Sb. — Nous avons montré que l'axe de facile aimantation était l'axe quaternaire, (système quadratique) depuis la température ordinaire jusqu'à 240° K. Au-dessous de cette température c'est un axe perpendiculaire à l'axe quaternaire qui devient privilégié.

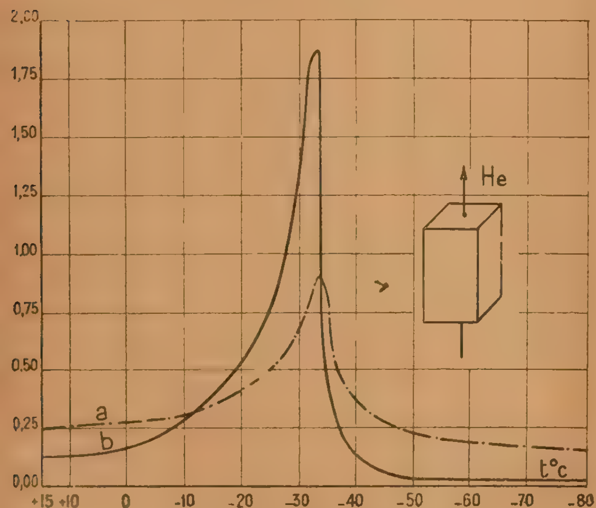


Fig. 1.

Si l'on mesure l'aimantation initiale à température décroissante, le champ extérieur étant parallèle à l'axe quaternaire, le processus de déplacements de parois à 180° doit d'abord se manifester; au-dessous de 240° K, c'est le mécanisme de rotation qui prévaut. Si le champ extérieur est perpendiculaire à l'axe quaternaire, l'ordre des processus est inverse.

(Ces mécanismes sont *a priori* les plus probables parmi ceux que nous pouvons envisager).

Connaissant les valeurs de K_1 et de J_s, on pourra comparer les valeurs expérimentales de a à celles déduites de la relation $a = \frac{J_s^2}{2K_1}$ traduisant les rotations.

Les valeurs de K_1 et de J_s ont été déterminées de 288° K à 193° K, a et b ont été mesurés directement par une méthode magnétométrique dans ce même intervalle de température (*fig.* 1 et 2).

Les différents résultats relatifs aux rotations sont groupés dans les tableaux ci-dessous :

Aimantation perpendiculaire à l'axe quaternaire.

T (°K).	a expérimental.	J_s.	K_1 (10⁻⁴ ergs : cm³).	$a' = \frac{J_s^2}{2K_1}$.
290.....	0,08	187,7	19,5	0,09
280.....	0,08	192,5	19,5	0,10
273.....	0,10	195,9	15,9	0,12
263.....	0,12	200,7	14,0	0,14
255.....	0,18	204,7	10,4	0,21
247.....	0,46	208,8	3,6	0,60
241.....	0,75	211,7	2,2	1,20

Aimantation parallèle à l'axe quaternaire.

T (°K).	a expérimental.	J_s.	K_1 (10⁻⁴ ergs : cm³).	$a' = \frac{J_s^2}{2K_1}$.
239.....	0,87	212,9	2,0	1,10
233.....	0,45	216,0	3,7	0,63
223.....	0,23	220,5	8,1	0,30
215.....	0,20	224,4	10,1	0,25
211.....	0,19	226,0	10,7	0,24
203.....	0,17	229,1	13,1	0,20
195.....	0,13	233,6	16,0	0,17

Nous tirerons de ces résultats les conclusions suivantes :

1° Pour les valeurs les plus importantes de K_1, la théorie et l'expérience sont en excellent accord, le mécanisme des rotations est confirmé.

2° Pour de faibles valeurs de K_1, la valeur théorique de a est trop élevée, les tensions n'étant plus négligeables devant l'énergie magnétocristalline.

La température de permutation des axes est particulièrement intéressante. Dans un intervalle de température de l'ordre de 1°, il n'existe plus d'énergie magnétocristalline; seule subsiste l'énergie de tension. On peut déterminer expérimentalement cette dernière par la mesure du travail d'aimantation réversible, ($\lambda\sigma = 1,2.10^4$ ergs : cm³). L'application de la relation (4) donne $a = 0,83$ valeur valeur proche de la valeur expérimentale : 0,87.

2. Aimantation initiale d'un monocristal de cobalt. — Le champ extérieur étant perpendiculaire à l'axe sénaire (axe facile), nous avons

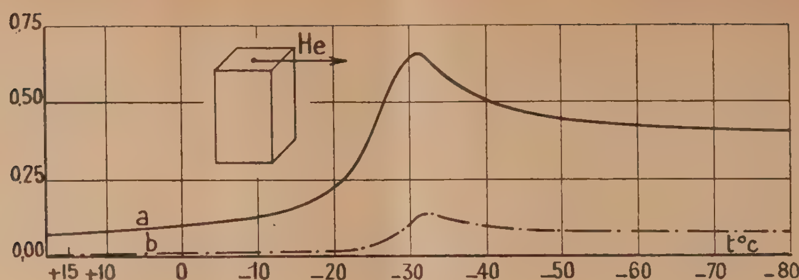


Fig. 2.

déterminé a et b ainsi que K_1 et J_s, à 293° K et à 77° K; d'où le tableau suivant :

T (°K).	F_k (ergs : cm³).	K_1 (ergs : cm³).	J_s.	$a = \frac{J_s^2}{2K_1}$.	a expérimental.
293...	5,9.10⁶	5,0.10⁶	1410	0,19	0,15
77...	8,1.10⁶	7,5.10⁶	1480	0,13	0,11

Conclusions. — Dans les conditions particulières d'orientation de l'axe de facile aimantation par rapport au champ, il se confirme, d'après nos mesures, que c'est bien le mécanisme de rotation qui est responsable de l'aimantation initiale.

II. CHAMP COERCITIF.

A. Relations déduites de considérations théoriques.

Nous considérerons un cas où le mécanisme du champ coercitif ne peut mettre en jeu que des rotations : c'est celui, très simple, d'un grain assez petit pour qu'une paroi ne puisse s'y créer. En présence d'un champ extérieur **H**, le vecteur aimantation $\mathbf{J}_s$ de ce monodomaine est dirigé suivant une direction énergétiquement favorisée et ne peut modifier sa position que par rotation. Supposons par exemple **H** antiparallèle à $\mathbf{J}_s$. Pour une certaine valeur $\mathbf{H}_c$ du champ extérieur, $\mathbf{J}_s$ tourne brusquement de π ; $\mathbf{H}_c$ est le champ coercitif du domaine.

Pour établir les relations donnant $\mathbf{H}_c$, on considère par exemple que la position du vecteur $\mathbf{J}_s$ est caractérisée par un paramètre angulaire θ, l'énergie totale étant $F(\theta)$. L'équilibre est donné par la relation $F'(\theta) = 0$ et la stabilité assurée si $F''(\theta) > 0$. Lorsque $F''(\theta)$ s'annule, on obtient ainsi une nouvelle relation entre θ et H et l'élimination de θ entre les équations $F'(\theta) = F''(\theta) = 0$ donne la valeur du champ coercitif.

Comme dans le cas de l'aimantation initiale, pour abréger le texte, nous ne donnerons ici que les résultats de nos calculs.

1° Champ coercitif d'un domaine élémentaire uniaxe, en l'absence de tensions internes, le champ étant parallèle a l'axe. — Par application des considérations générales ci-dessus on trouve :

$$H_c = \frac{2K_1}{J_s}. \qquad (7)$$

Cette formule s'applique également au système cubique.

2° Cas du polycristal cubique en présence de tensions internes [6]. — Nous avons résolu ce problème graphiquement. Nous ne donnerons que la figure 3, déduite de ce mécanisme et qui

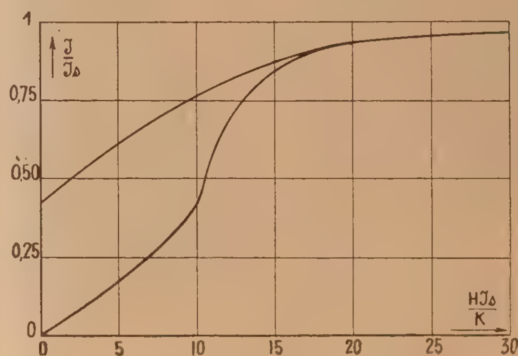


Fig. 3.

représente, en coordonnées réduites, $\frac{J_s}{J}$ en fonction de $\frac{HJ_s}{K}$.

Autres formes d'énergie entrainant l'existence d'un champ coercitif par rotation. — 1° Nous n'avons envisagé jusqu'ici comme formes d'énergie que F_k agissant seule ou associée à $F\sigma$. Pratiquement, il existe des matériaux pour lesquels l'énergie magnétocristalline devient négligeable devant l'*énergie magnétoélastique*.

Dans ce cas particulier, si nous considérons un domaine élémentaire, le mécanisme des rotations entraînera aussi l'existence d'un champ coercitif que l'on calcule par les méthodes précédemment utilisées [7].

On trouve

$$H_c = \frac{3}{2} \frac{\lambda \sigma}{J_s}. \qquad (8)$$

2° L'anisotropie de forme des grains est également à l'origine d'un champ coercitif par rotation. La théorie de ce mécanisme a été développée par Néel [8]. Nous renverrons donc aux publications de cet auteur ainsi qu'à celles de Stoner et Wohlfarth [9]. Dans la discussion des faits expérimentaux qui suivra, il ne sera pas question de cette forme d'énergie.

B. Résultats expérimentaux.

1° Composé défini MnBi [10, 11, 12, 13, 14]. — Cet alliage présente des propriétés remarquables.

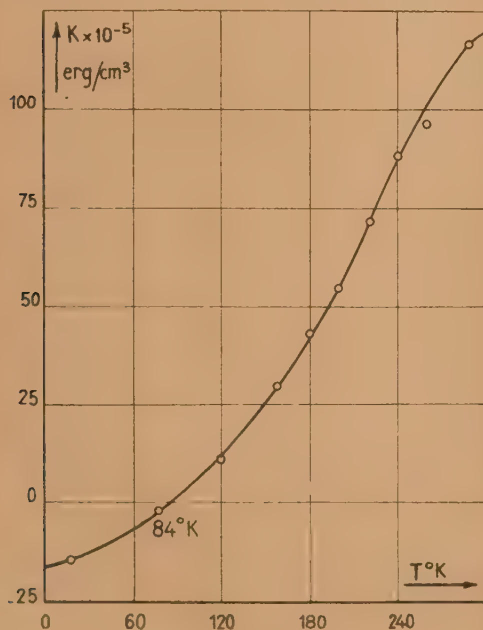


Fig. 4.

Nous ne donnerons que très brièvement les principales caractéristiques magnétiques qui intéressent les mécanismes envisagés.

Nous avons obtenu MnBi en grains très fins et sous forme de monocristaux. La structure de cette phase est du type hexagonal, l'axe sénaire est de facile aimantation au-dessus de 84°K. Au-dessous

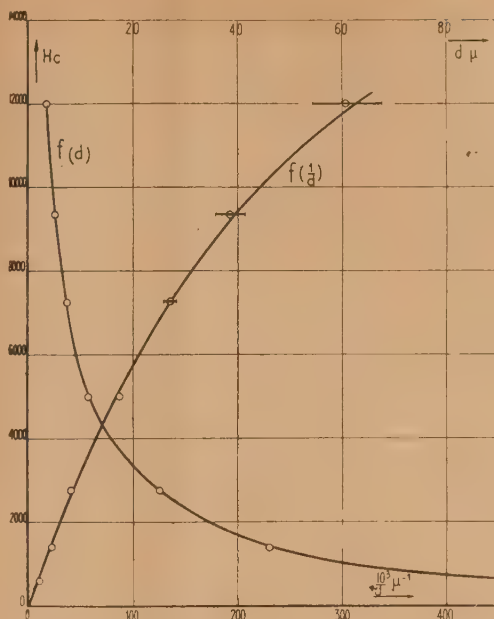


Fig. 5.

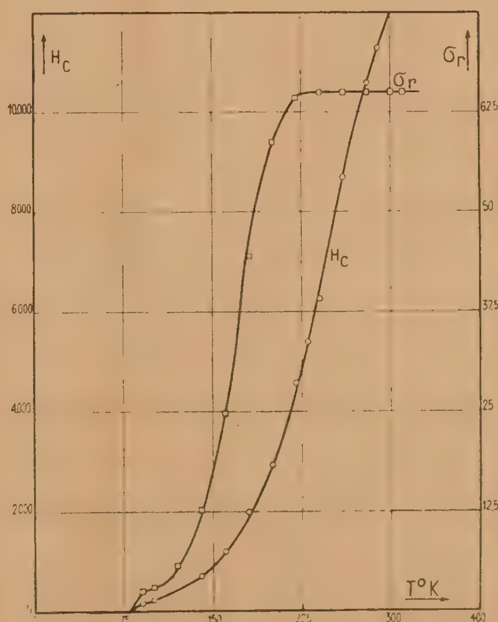


Fig. 6.

de cette température, l'axe privilégié lui est alors perpendiculaire.

La figure 4 représente la courbe $K = f(T)$.

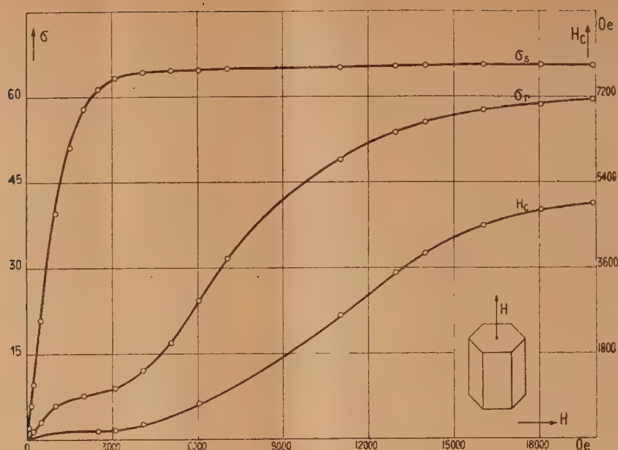


Fig. 7.

(On remarquera qu'à la température ordinaire, $K \approx 10^7$ ergs : cm³; c'est la plus forte énergie observée jusqu'ici).

La figure 5 donne, suivant l'axe sénaire, H_c en fonction de d et de $\frac{1}{d}$, d étant le diamètre des grains.

Les courbes de la figure 6 traduisent $H_c = f(T)$ et $\sigma_R = f(T)$ d'une poudre dont les grains ont un diamètre de l'ordre de 3 μ, σ_R étant l'aimantation rémanente.

Ces résultats sont-ils compatibles avec la théorie des rotations que nous avons résumée ci-dessus ? Il est probable que la majorité des grains renferme plus d'un domaine élémentaire. En effet, la courbe $\sigma = f(H)$ suivant l'axe de facile aimantation de grains de diamètre de 3 μ montre que l'énergie nécessaire à la saturation n'est que 10^4 ergs : cm³. Il faudrait donc admettre que les déplacements de parois jouent encore partiellement, tout au moins pour la courbe de première aimantation. Mais l'alliage étant saturé, le processus des rotations devient prépondérant. La figure 7 (1) est à ce sujet suggestive. On voit en effet que la saturation est pratiquement réalisée pour un champ de 2 000 Oe alors que le champ coercitif n'a pas encore atteint sa valeur maximum pour un champ de 20 000 Oe.

Tout se passe comme s'il y avait un « accrochage » de la paroi, d'autant plus marqué que l'énergie du champ est plus grande, alors que le déplacement de cette paroi est pratiquement nul. Nous avons tenté d'en donner une interprétation théorique [3].

Expérimentalement, nous trouvons la formule suivante donnant H_c :

$$H_c \approx p \frac{K}{J_s} \qquad (9)$$

avec un facteur de proportionnalité p qui n'est pas égal à 2. La valeur de p dépend plus particulièrement de la grosseur des grains.

(1) Poudre de MnBi à gros grains.

2° Composé défini Mn_2Sb. — Les propriétés magnétiques de cet alliage en poudre apportent une preuve supplémentaire de l'interdépendance de H_c et de K. Les courbes (1) et (2) de la figure 8 traduisent

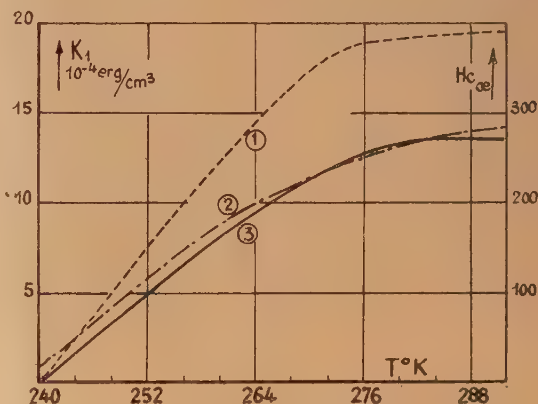


Fig. 8.

les valeurs expérimentales de K_1 et de H_c en fonction de la température; les valeurs de H_c de la courbe (3) ont été calculées d'après la relation (9), le coefficient p ayant été déterminé d'après la valeur expérimentale de H_c à la température ordinaire.

On remarquera que pour $K_1 = 0$, $H_c = 16$ Oe. Ce champ coercitif n'a pas une origine magnétocristalline et ne peut être dû qu'aux inégalités du champ démagnétisant de forme et aux tensions internes; à la précision de nos mesures, il reste pratiquement indépendant de la température.

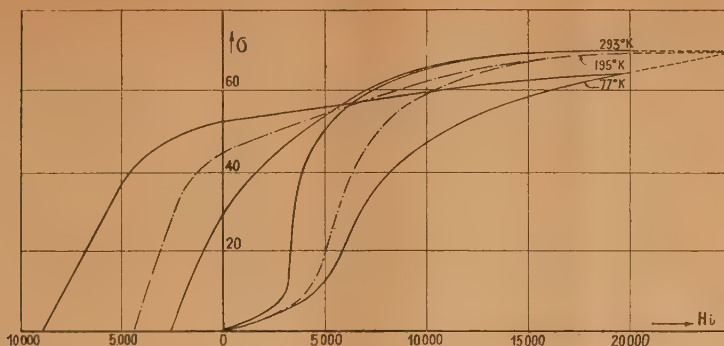


Fig. 9.

3° FERRITES DE COBALT [15, 16]. — Nous avons observé pour ces composés des champs coercitifs importants. Nous donnons figure 9 les courbes caractéristiques d'un de ces ferrites aux températures de 293, 195 et 77° K. Ajoutons qu'à la température de 20 °K, le champ coercitif est de l'ordre de 17 000 Oe.

On peut tout d'abord se demander à quelle énergie est dû ce champ coercitif : magnétoélastique ou magnétocristalline ?

La valeur de la magnétostriction λ variable suivant les échantillons, peut atteindre $200 . 10^{-6}$, ce qui conduit, pour une tension interne de 20 kg : mm², correspondant à la charge à la rupture de ce matériau, à une force coercitive de 3 000 Oe. La valeur de H_c à 20° K est en fait de 17 000 Oe. Il faudrait donc, si les tensions internes seules étaient responsables du champ coercitif, admettre une valeur de $\lambda \approx 10^{-3}$ à 20° K. Quoique la mesure n'en ait pas été faite à cette température, la variation de λ en fonction de la température, étudiée jusqu'à 77° K, ne laisse pas prévoir une pareille valeur. Sans apporter une preuve définitive, nos résultats actuels permettent d'envisager que l'énergie magnétoélastique n'est pas prépondérante dans le mécanisme du champ coercitif, qui doit dépendre d'abord de l'énergie magnétocristalline.

En partant d'un même matériau, préparé avec des densités différentes, nous avons mesuré H_c et J_s, dont le produit est constant, comme le montre le tableau ci-dessous :

J_s.	H_c ($T = 293$ °K).	$H_c J_s . 10^{-5}$ (293 °K).	H_c (77 °K).	$H_c J_s 10^{-5}$ (77 °K).	H_c (20 °K).
198......	3090	6,09	9000	17,82	–
203......	2830	5,74	8770	17,80	17 000
264......	2250	5,93	6800	17,92	
276......	2110	5,83	6350	17,55	

ce qui est compatible avec l'expression $H_c = p \frac{J_s}{K}$

L'étude de l'aimantation initiale conduit à des valeurs très faibles de a ($a = 0,040$), qui s'interprètent facilement par des rotations. (L'étude statistique en cours permettra de préciser les relations qui existent entre a, H_c, J_s et K_1).

Enfin, on pourra comparer l'allure de la courbe 3, où l'aimantation ne s'effectue que par des rotations, aux courbes expérimentales de la figure 9.

D'ores et déjà, nos résultats militent en faveur de la rotation contre l'énergie magnétocristalline dans les processus d'aimantation des ferrites de cobalt à grand champ coercitif.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] GUILLAUD Ch. et BERTRAND R. — *C. R. Acad. Sc.*, 1948, **227**, 47.
[2] GUILLAUD Ch., BERTRAND R. et VAUTIER R. — *C. R. Acad. Sc.*, 1949, **228**, 1403.
[3] GUILLAUD Ch. et BERTRAND R. — *J. Recherches C.N.R.S.*, 1949, n° 8, 1.
[4] NÉEL L. — *Cahiers de Physique*, décembre 1942, mars 1943 n°s **12** et **13**.
[5] BECKER R. et DORING W. — Ferromagnetismus, Julius Springer, Berlin, 1939.
[6] BERTRAND R. (non encore publié).
[7] GUILLAUD Ch. — Séance du 31 mai 1947 de la Société française de Physique. Groupe de Strasbourg. *J. Phys. Rad.*, 1947, (8), **34** S, n° 10.
[8] NÉEL L. — *C. R. Acad. Sc.*, 1947, **224**, 1488.
[9] STONER E. C. et WOHLFARTH E. P. — *R. S. L.*, 1948, **826**, 240, 599.
[10] Brevet français n° 449.632, 2 août 1939.
[11] GUILLAUD Ch. — *Thèse*, Strasbourg, 1943.
[12] GUILLAUD Ch., pli cacheté à l'Académie des Sciences, n° 11.887, 8 mars 1943.
[13] GUILLAUD Ch. — *Cahiers de Physique*. 1943, p. 65.
[14] GUILLAUD Ch. — *C. R. Acad. Sc.*, 1949, **229**, 818.
[15] GUILLAUD Ch., VAUTIER R. et MEDVEDIEFF S. — *C. R. Acad. Sc.*, 1950, **230**, 60.
[16] GUILLAUD Ch. — Résultats non encore publiés.

ÉTUDE DES FERRITES MIXTES DE MANGANÈSE DANS LES CHAMPS ALTERNATIFS FAIBLES

Par Charles GUILLAUD.

Sommaire. — Nous donnons les propriétés magnétiques d'un ferrite mixte de manganèse dans les champs faibles sinusoïdaux, jusqu'à des fréquences de 40 Mc : s et dans un grand intervalle de température (— 196° C, + 150° C). Nous nous sommes particulièrement attachés à définir les différentes pertes, ce qui permettra de comparer la valeur d'utilisation de ce matériau à celle des alliages à base de fer-nickel.

Des études importantes ont déjà été entreprises sur les ferrites, notamment par MM. Snœk, Verwey, Gorter, Polder des Laboratoires Phillips. Nous donnerons ici les résultats relatifs à un des meilleurs matériaux que nous sachions préparer; la figure 1 précise les détails de la forme employée.

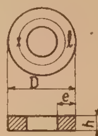


Fig. 1.
h = 0,52 cm; e = 0,68 cm; D = 2,91 cm;
l = 6,98 cm = longueur de la ligne de force moyenne.

Notations : Nous désignons par :

L l'inductance de la self;
N le nombre de tours de l'enroulement;
μ la perméabilité initiale;
f la fréquence en périodes par seconde;
h le coefficient de pertes hystérétiques, exprimé en ohms par henry à 800 p : s pour 1 At : cm;
t le coefficient de traînage exprimé en ohms par henry à 800 p : s;
F_n le coefficient de pertes par courants de Foucault exprimé en ohms par henry à 800 p : s.

Dans ce cas, la résistance de pertes est donnée par la formule de Jordan

$$\frac{R_p}{L} = F_n \frac{f^2}{800^2} + h \frac{NI}{l} \frac{f}{800} + t \frac{f}{800}$$

l étant la longueur du circuit en centimètres.

D'autres auteurs emploient soit la formule en unités M. K. S.

$$\frac{R_p}{L} = F_k f^2 + h_k \frac{NI}{l} f + t_k f,$$

où l est la longueur du circuit magnétique en mètres, soit la formule de Legg

$$\frac{R_p}{L} = e \mu f^2 + a \mu^2 H_m f + c \mu f.$$

où H_m est le champ de crête en œrsteds dans le matériau magnétique.

Les relations qui existent entre les différents coefficients F_n, h, t; F_k, h_k, t_k; e, a et c sont données par le tableau suivant [2] :

Tableau I.

M.K.S.	Jordan.		Legg.
$F_k =$	$\frac{F_n}{640\,000}$	$=$	μe
$h_k =$	$\frac{h}{80\,000}$	$=$	$0{,}01777\,\mu^2 a$
$t_k =$	$\frac{t}{800}$	$=$	μc

Etude d'un tore sans entrefer. — Mesures a température ordinaire (20° C). — D'après les définitions des coefficients données précédemment,

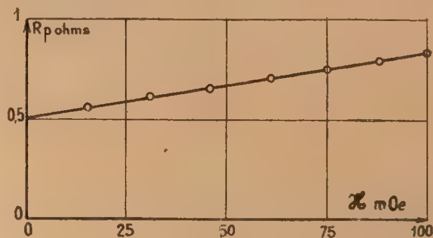


Fig. 2.

nous pouvons écrire que la résistance de pertes est égale à

$$R_p = R_0 + \frac{F_n}{800^2} L f^2 + \frac{t}{800} L f + \frac{h L f}{320 \pi} \mathcal{H}.$$

$\mathcal{H}$ représentant le champ auquel est soumis l'échantillon.

Le coefficient h étant une constante, la courbe $R_p = g(\mathcal{H})$ à fréquence fixe doit être une droite. La figure 2 vérifie bien cette relation. On déduit de ces résultats.

$$h = 1\,100\ \Omega : \mathrm{H} : \mathrm{At} : \mathrm{cm}\ \text{à}\ 800\ \mathrm{p} : \mathrm{s}.$$

La variation de l'inductance en fonction du courant étant linéaire (*fig.* 3) apporte une preuve supplémentaire de la validité des lois de Rayleigh.

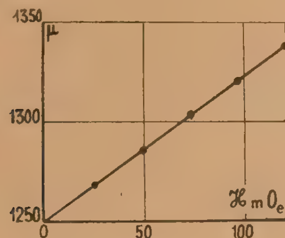


Fig. 3.

On constate de plus que les cycles d'hystérésis sont des cycles de Rayleigh tant que l'induction maximum ne dépasse pas 650 gauss ($\mathcal{H} = 0{,}65$ Oe). (La constante d'hystérésis déduite de la mesure de l'aire des cycles est bien égale à la constante d'hystérésis découlant des mesures en courant alternatif à 10 pour 100 près).

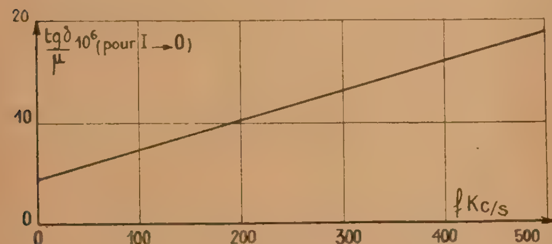


Fig. 4.

Les coefficients de pertes Foucault et de pertes par traînage déterminés par des mesures en haute fréquence (40 à 500 kc) sont respectivement :

$$t = 17\ \Omega : \mathrm{H}\ \text{à}\ 800\ \mathrm{c} : \mathrm{s},$$
$$F_r = 0{,}10\ \Omega : \mathrm{H}\ \text{à}\ 800\ \mathrm{c} : \mathrm{s}.$$

Les valeurs de ces pertes permettent d'utiles comparaisons avec les alliages employés dans les mêmes domaines d'utilisation.

Nous donnons figure 4 la valeur de $\frac{\mathrm{tg}\,\delta}{\mu}$ en fonction de la fréquence jusqu'à 500 kc.

Études en fonction de la température. — *a. Variations de la perméabilité.* — La perméabilité du ferrite varie considérablement avec la température. Elle augmente continuellement jusqu'au voisinage du point de Curie situé généralement aux environs de 150° C.

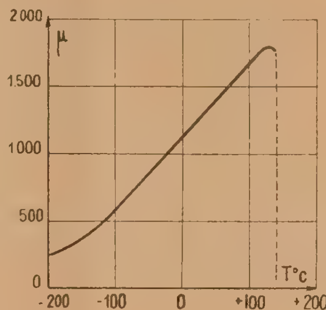


Fig. 5.

La figure 5 représente $\mu = g(T)$ depuis la température de l'azote liquide jusqu'au point de Curie.

b. Variation du coefficient d'hystérésis. — Les variations de l'hystérésis avec la température ont été étudiées entre — 196° C et + 100° C.

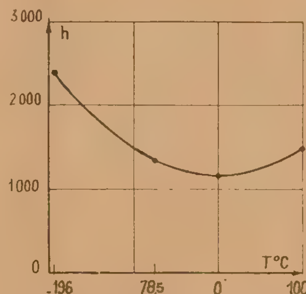


Fig. 6.

D'une manière générale, nous avons toujours trouvé sur les tores présentant un coefficient d'hystérésis inférieur à 3 000 à la température ordinaire des propriétés analogues : la courbe $h = g(T)$ a une allure très simple (*fig.* 6); elle passe par un minimum au voisinage de la température ordinaire et se relève aux basses températures ainsi qu'au voisinage de 100° C.

Chaque point expérimental de la courbe 6 a été déterminé en traçant la courbe $R_p = g(I)$ à basse fréquence (3 000 p : s). On peut vérifier sur la courbe 7 correspondant à la température de l'azote liquide

que la loi de Rayleigh continue à être valable à cette basse température.

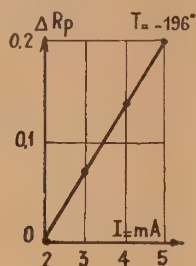


Fig. 7.

c. Variation des coefficients F_n et t. — Les mesures ont été faites entre — 196° C. et + 100° C. Les résultats (*fig.* 8) montrent que les points sont disposés sur une droite tant que la température est supérieure à celle de l'azote liquide. Les variations de F_n et de t en fonction de la température sont données par les courbes de la figure 9.

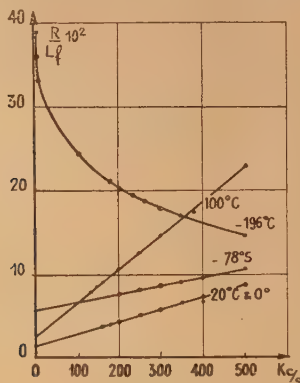


Fig. 8.

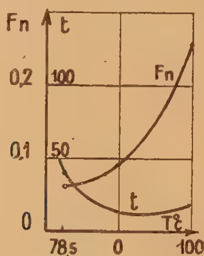


Fig. 9.

A la température de l'azote liquide, les phénomènes sont très différents (*fig.* 8); la courbe $\frac{R}{f} = g(f)$ prend une allure hyperbolique et les coefficients F_n et t perdent toute signification; d'ailleurs à ces basses températures, la résistivité est très grande ($\rho < 10^{14}$) et les courants de Foucault sont négligeables, d'autant plus que la perméabilité du matériau a considérablement diminué. D'autre part, le courant de mesure étant suffisamment faible pour que les pertes hystérétiques n'interviennent pas, il s'ensuit que les pertes du noyau doivent être attribuées en totalité aux pertes par traînage.

Etude d'un tore avec entrefer. — Nous allons étudier maintenant un deuxième tore préalablement fendu, formé d'un matériau dont la constante d'hystérésis est de l'ordre de 2 000.

Dès que l'entrefer atteint quelques dixièmes de millimètre les pertes deviennent extrêmement faibles et les mesures sont alors très délicates.

Le Tableau II donne les valeurs des différents coefficients en fonction de l'entrefer.

TABLEAU II.

Entrefer.	μ.	F_n.	h.	$\frac{h}{\mu}$.	t.
Tore sans entrefer...	1266	0,11	2.150	1,7	18
$\frac{4}{100}$	592	0,064	534	0,9	6
$\frac{10}{100}$	409	0,046	220	0,54	6
$\frac{20}{100}$	253	0,019	72	0,29	4
$\frac{80}{100}$	93	0,010	14	0,15	0,22

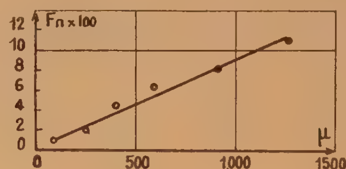


Fig. 10.

Si nous traçons les courbes

$$F_n = g(\mu) \quad (\textit{fig. } 10) \qquad \text{et} \qquad \frac{h}{\mu} = g(\mu) \quad (\textit{fig. } 11).$$

nous devons obtenir des droites. Nous voyons que les proportionnalités ne sont pas repectées avec une très grande précision; mais étant donné les difficultés considérables que l'on rencontre en mesurant des quantités aussi faibles, nous pouvons considérer que la vérification est assez bonne dans l'ensemble.

Nous donnons figure 12 la courbe $\frac{R_p}{f} = g(f)$ relative à un entrefer de 80/100; nous remarquerons que les points expérimentaux se placent sur une droite et que, par conséquent, la méthode classique de Jordan est parfaitement applicable dans le domaine de fréquences utilisé.

Etude des ferrites jusqu'à 30 Mc (Tores sans entrefer) [3]. — Nous donnons ici à titre indicatif deux courbes qui représentent dans le plan complexe le lieu de l'extrémité du vecteur impédance d'une self bobinée sur des tores de ferrite sans entrefer.

La courbe 13 se rapporte à un ferrite de qualité moyenne présentant un hystérésis de 3 000. On

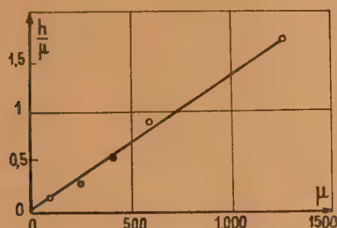


Fig. 11.

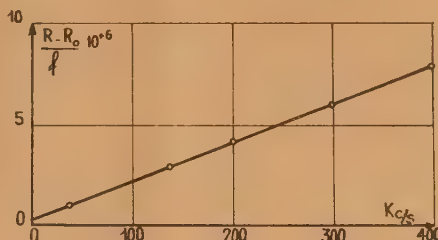


Fig. 12.

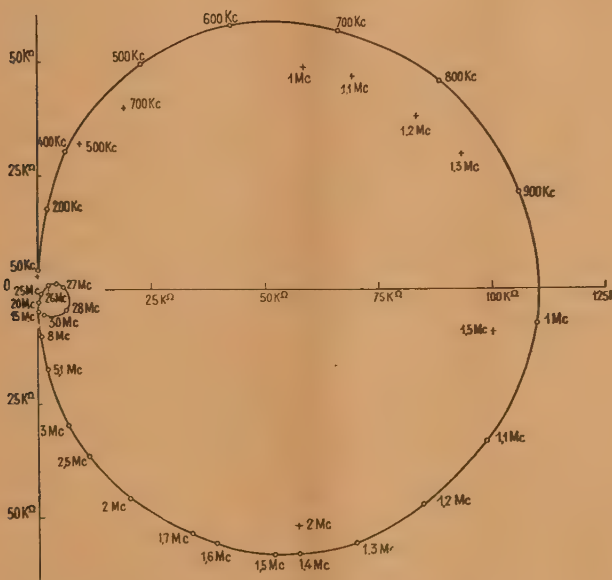


Fig. 13. — Carcasse en styroflex 2 mm d'épaisseur moyenne; 100 spires 10/100ᵉ émail soie. $\mu = 995$.

remarquera que dans ce cas, les points correspondant à des mesures effectuées avec un courant continu superposé de 10 mA sont nettement différents des points obtenus en courant alternatif faible.

La courbe 14 représente de la même manière les propriétés d'une self bobinée sur un noyau de ferrite de très bonne qualité. Les points correspondant à un courant continu superposé de 10 mA ne se distinguent pas des autres. La courbe est incomplète, la grandeur à mesurer (impédance) prend une telle valeur qu'il est impossible de la déterminer à l'aide d'un point H. F. et montre bien l'excellence de ce matériau jusqu'à 40 Mc; les mesures n'ont pas été faites à des fréquences supérieures.

Variations de la perméabilité avec la fréquence. — Il est possible de déterminer l'inductance en H. F. par une méthode de résonance avec une très bonne précision à condition de tenir compte de la capacité répartie du bobinage que nous désignons par C'.

A la résonance, nous avons :

$$L\omega = \frac{1}{(C + C')\omega},$$

d'où

$$C = \frac{1}{4\pi^2 L f^2} - C'.$$

Si nous admettons l'existence, en fonction de la fréquence, d'une capacité répartie constante aux bornes d'une inductance également constante, la

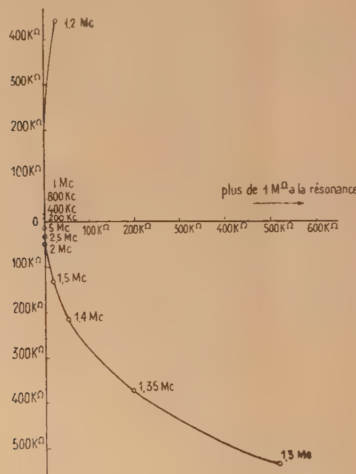


Fig. 14.

courbe $C = g\left(\frac{1}{f^2}\right)$ doit être une droite dont l'ordonnée à l'origine est C'. L'expérience vérifie cette hypothèse avec beaucoup de précision (*fig.* 15).

La capacité C' étant ainsi déterminée, on peut alors facilement calculer L par la formule

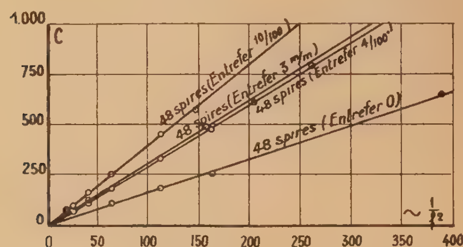


Fig. 15.

mule $L\omega = \frac{1}{(C + C')}\omega$ déjà citée précédemment; on trouve alors pour L une valeur constante pour chaque série de mesures; ces valeurs sont en accord avec celles déduites de mesures à 1 000 p : s.

Les mesures faites sur différentes bobines avec ou sans entrefer jusqu'à 2 Mc environ nous ayant toujours donné des résultats identiques à ceux que nous obtenions soit par les mesures à 1000 p : s, soit par une méthode balistique, nous pouvons admettre que la perméabilité du matériau est constante jusqu'à quelques mégacycles; les écarts observés

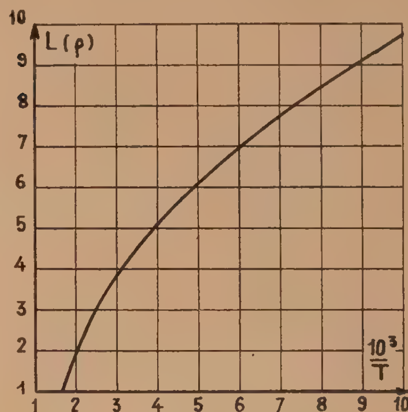


Fig. 16.

entre les différentes mesures ne dépassent pas 5 pour 1000.

Variations de F_n avec le champ [4]. — Nous savons que les courants de Foucault dépendent de la perméabilité du matériau et de sa résistivité, grandeurs qui varient avec le champ. L'expérience montre que F_n est une fonction linéaire du champ ($\mathcal{H} < 100$ mOe).

Autres résultats. — Pour compléter cette étude nous donnons figure 16, le $L\rho = g\left(\frac{1}{T}\right)$ [5] et la magnétostriction à la température ordinaire [6] fig. 17. Nous ajouterons enfin la constante diélectrique qui est de l'ordre de 75 000 avec tg δ de l'ordre de 3.

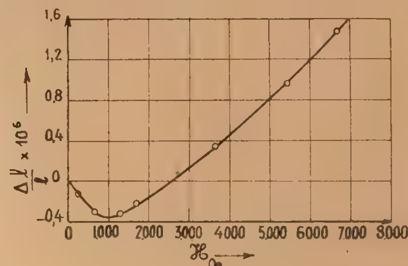


Fig. 18.

L'emploi de pots permet la réalisation de bobines présentant un coefficient de surtension très élevé. Par exemple une self de 1 mH, environ, donne un coefficient de surtension compris entre 1300 et 1400

dans la gamme de fréquence 120-200 kc. L'entrefer étant tel que la perméabilité apparente soit voisine de 200. (1)

Les propriétés de ces ferrites permettent de prévoir des applications intéressantes, il ne faut cependant pas en attendre la résolution de tous les problèmes que posent les techniques en basse et haute fréquence, les pertes par hystérésis et par traînage étant trop élevées dans certains cas.

(1) Les coefficients de pertes du ferrite donnant de telles valeurs de q sont : $h = 400$, $t = 13$, $F_n < 0{,}03$

BIBLIOGRAPHIE.

[1] Ch. Guillaud et A. Barbezat. — *J. Recherches du C.N.R.S.* 1950, n° **11**, et résultats non publiés.

[2] P. M. Prache. — *Câbles et transmissions*, 1950, n° **3**, p. 216.

[3] P. M. Prache. — Résultats non encore publiés.

[4] A. Pierrot et Y. Lescroël. — Résultats non encore publiés.

[5] Ch. Guillaud et R. Bertrand. — *J. Recherches C.N.R-S.*, 1950, n° **11**.

[6] Ch. Guillaud et R. Vautier. — Résultats non encore publiés.

DÉTERMINATION DE L'ÉPAISSEUR DES DOMAINES ÉLÉMENTAIRES DANS UN MONOCRISTAL DE FER-SILICIUM

Par M. L. F. BATES.

Université de Nottingham.

Sommaire. — Détermination de l'épaisseur des domaines de Bitter dans un monocristal de fer-silicium et comparaison des résultats obtenus avec les calculs théoriques de L. Néel. L'accord général est bon, mais certaines différences de détail apparaissent.

Dans un exposé précédent, M. Bozorth a dit quelques mots de certaines de nos expériences qui viennent à l'appui des idées de M. Néel au sujet des domaines de fermeture. On connaît bien l'application de ces idées à l'aimantation d'une lame monocristalline de fer taillée comme le montre la figure 1.

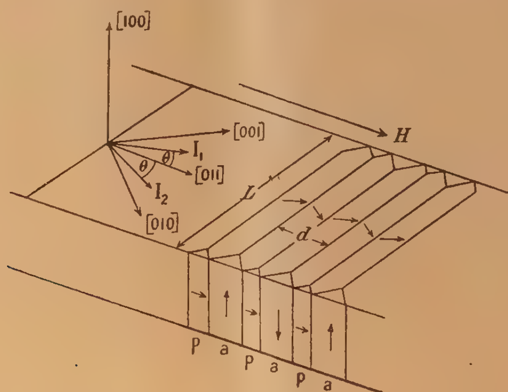


Fig. 1. — Illustration d'un cas particulier de formation de domaines.

La figure 2 montre quelques exemples des figures de Bitter observées sur une lame mince de fer-silicium pour les différentes valeurs du champ magnétique indiquées en marge. M. Neale et moi avons successivement réduit la largeur d'une lame depuis la largeur de 20 mm jusqu'à celle de 4 mm, en mesurant l'espacement des lignes de Bitter en fonction du champ magnétique effectif. La figure 3 donne quelques résultats expérimentaux ainsi que la courbe calculée par M. Néel pour un cristal de fer pur. Nous nous servions, M. Neale et moi d'un cristal à 2,8 pour 100 de silicium, mais la différence entre les données numériques relatives à la constante d'anisotropie n'ont pas d'importance à notre avis.

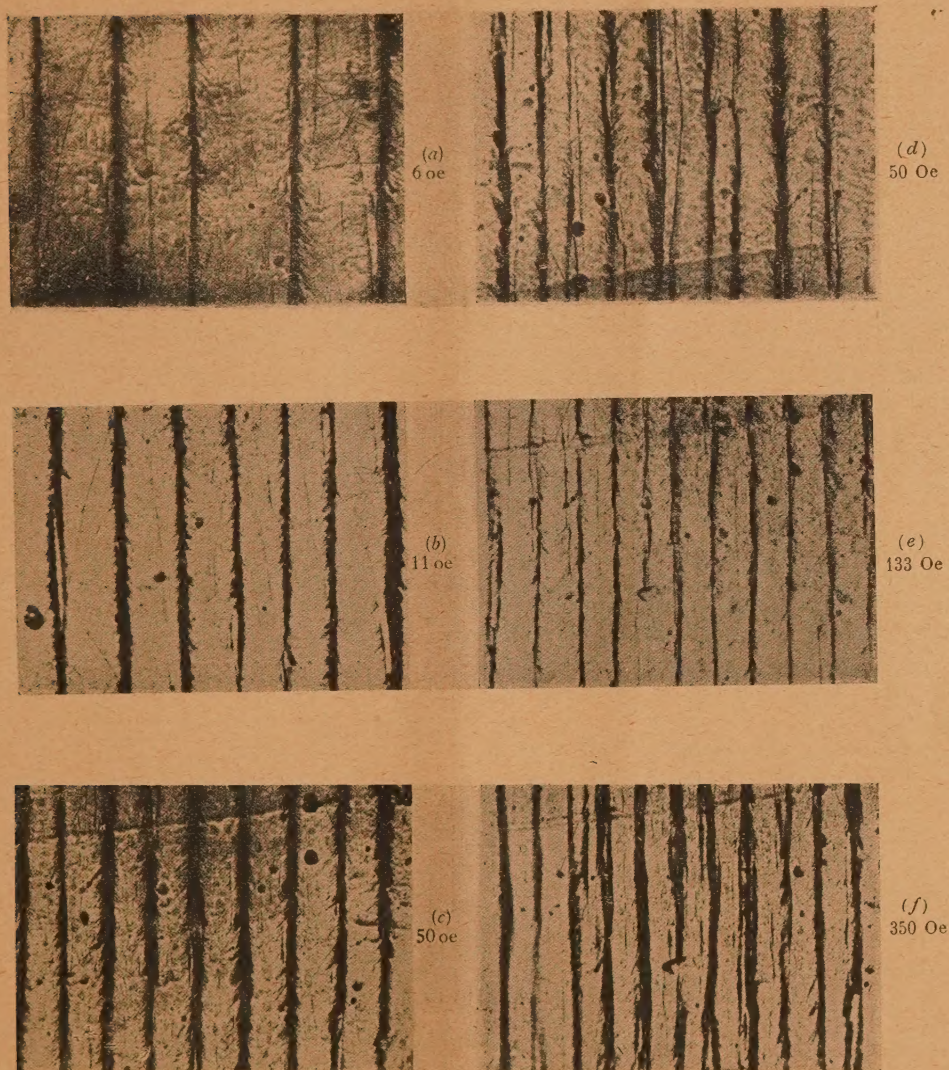


Fig. 2. — Exemples des figures de Bitter.
Largeur de la lame $L_2 = 1,585$ cm.

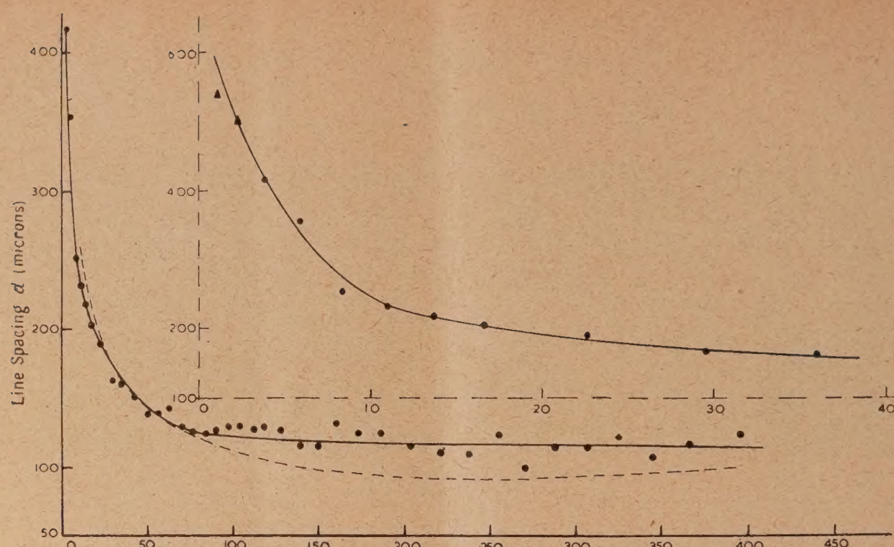


Fig. 3. — Dimension des domaines pour une largeur de lames $L_1 = 1,942$ cm.
—— courbes expérimentales;
- - - - courbe théorique de M. Néel.

On voit qu'on ne retrouve pas le minimum prédit par M. Néel mais il s'agissait dans ses calculs d'un cristal de fer pur et de grande épaisseur tandis que nos expériences se rapportaient à une lame d'un tiers de millimètre d'épaisseur. Nous avons fait avec M. Mee des expériences avec un cristal de 6 mm d'épaisseur mais elles n'ont rien apporté de nouveau.

TABLE DES MATIÈRES

J. C. Barbier :
Le traînage irréversible dans les champs faibles... 352

L. F. Bates :
Domaines élémentaires dans un monocristal de cobalt.... 322

L. F. Bates :
The thermal effects associated with magnetization processes.... 459

L. F. Bates :
Détermination de l'épaisseur des domaines élémentaires dans un monocristal de fer-silicium... 504

R. Becker :
La dynamique de la paroi de Bloch et la perméabilité en haute fréquence.... 332

E. F. Bertaut :
Sur quelques progrès récents dans la cristallographie des spinelles, en particulier des ferrites.... 252

H. Bizette :
État expérimental de la question de l'antiferromagnétisme.... 161

R. M. Bozorth :
Magnetic domain patterns.... 308

R. Chevallier :
Propriétés magnétiques de l'oxyde ferrique rhomboédrique (Fe_2O_3 α).... 172

I. Epelboin :
Délimitation du domaine de Rayleigh dans les champs alternatifs à la lumière de récents travaux théoriques et expérimentaux.... 361

M. Fallot et P. Maroni :
Paramagnétisme des ferrites de fer, de cobalt, de nickel.... 256

G. Fox :
Les champs moléculaires négatifs élevés et les différents mécanismes du passage de l'antiferromagnétisme au paramagnétisme de Weiss.... 153

R. Forrer :
Nouvelle conception de l'état électronique des ferromagnétiques. Introduction d'une notion d'activitation intermittente.... 402

C. G. B. Garrett :
Une courbe de transition antiferromagnétique dans un sel Tutton de cobalt au-dessous de 100 millidegrés absolue.... 219

J. E. Goldman :
New techniques and results in the measurement of magnetostriction.... 471

R. Goldschmidt :
Ferromagnétisme à champ faible et point de Curie.. 355

C. J. Gorter :
Quelques remarques sur l'antiferromagnétisme à basses températures.... 275

C. J. Gorter :
Sur la résistance électrique de quelques métaux ferromagnétiques sous l'influence d'un champ magnétique à basses températures.... 279

C. Guillaud :
Les points de transformation des composés définis Mn As, Mn Bi en relation avec un mécanisme probable d'antiferromagnétisme 223

C. Guillaud :
Propriétés magnétiques des ferrites.... 239

C. Guillaud :
Propriétés magnétiques du sesquioxyde de fer Fe_2O_3 α.... 489

C. Guillaud :
Les rotations dans l'aimantation (aimantation initiale, champ coercitif).... 492

C. Guillaud :
Étude des ferrites mixtes de manganèse dans les champs alternatifs faibles.... 498

K. Hoselitz :
Recent progress in the field permanent magnets... 448

E. Josso :
Relations entre l'état structural et les propriétés magnétiques des alliages fer-nickel voisins de Ni_3Fe 399

C. Kittel :
Ferromagnetic resonance.... 291

N. Kurti :
L'antiferromagnétisme aux basses températures... 281

A. Langevin :
Sur les modifications de la perméabilité magnétique des aciers au carbone, et du fer pur sous l'action des contraintes de traction pure dans un champ alternatif d'amplitude constante.... 476

L. Lliboutry :
Effets magnétiques des tensions dans les champs faibles.... 482

A. J. P. Meyer :
Les rapports gyromagnétiques (magnéto-mécaniques) de quelques ferromagnétiques du groupe du fer.... 189

A. Michel, G. Chaudron et J. Bénard :

Propriétés des composés ferromagnétiques non métalliques.......... 189

L. Néel :

Effet de la dilatation thermique sur la valeur de la constante de Curie des ferrites.......... 258

L. Néel :

Le traînage magnétique.......... 339

T. G. Owe Berg :

On ferromagnetism, paramagnetism and cohesive energy of transition metals and their alloys.......... 418

R. Pauthenet et L. Bochirol :

Aimantation spontanée des ferrites.......... 249

F. F. Roberts :

A note on the ferromagnetic Faraday effect at centimetre wavelengths.......... 305

J. H. van Santen et G. H. Jonker :

Combinaisons ferromagnétiques du manganèse à structure pérovskite.......... 202

R. Smoluchowski :

Influence of order on magnetic properties.......... 389

J. L. Snoëk :

Conférence sur les propriétés magnétiques des ferrites.......... 228

K. H. Stewart :

Experiments on a specimen with large domains.......... 325

E. C. Stoner :

Collective electron ferromagnetism in metals and alloys.......... 372

W. Sucksmith :

Magnetic saturation intensity and some other related measurements.......... 430

P. Tagland :

Moments atomiques et points de Curie des alliages isoélectroniques, cube à faces centrées du groupe du fer.......... 414

E. Thellier :

Propriétés magnétiques des terres cuites et des roches.......... 205

F. Trombe :

Antiferromagnétisme des protoxydes de cobalt et de nickel.......... 170

F. Trombe :

Ferromagnétisme du dysprosium métallique.......... 222

J. H. van Vleck :

Recent developments in the theory of antiferromagnetism.......... 262

L. Weil :

Anomalie de longueur des ferrites.......... 260

L. Weil :

Le champ coercitif.......... 437

Le Gérant : Maurice Blondin. 138062 Imp. Gauthier-Villars, 55, quai des Grands-Augustins, Paris. — 1951.